

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-274024

(43)Date of publication of application : 25.09.2002

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

B41J 2/01

(21)Application number : 2001-279263

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 14.09.2001

(72)Inventor : TSUJIHATA SHIGENORI
NAKANO RYOICHI
WAKATA YUICHI
YAMAMOTO MIZUKI

(30)Priority

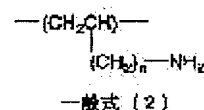
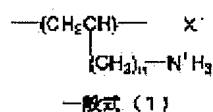
Priority number : 2001002944 Priority date : 10.01.2001 Priority country : JP

(54) INK JET RECORDING SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet recording sheet, with which an image having an high resolution and a high density can be formed, which is excellent in light resistance and gas resistance and in which no bleeding with time develops even when being stored under high temperature and highly humid environment for a long period of time after printing, which holds an image stably and is excellent also in manufacturability.

SOLUTION: The ink jet recording sheet at least includes a polymer (a) having an ammonium salt unit represented by general formula (1) and a unit represented by general formula (2), in which X-represents an counter anion and n represents 0 or 1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁（J P）(12)公 開 特 許 公 報（A）(11)特許出願公開番号
特開2002-274024
（P2002-274024A）
(43)公開日 平成14年 9 月25日 (2002. 9. 25)

(51)Int.Cl.⁷識別記号F Iテマコード* (参考)
B 4 1 M 5/00B 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01B 4 1 J 3/041 0 1 Y 2 H 0 8 6

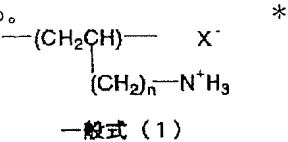
審査請求 未請求 請求項の数17 O L （全 26 頁）

(21)出願番号	特願2001-279263(P2001-279263)	(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成13年 9 月14日 (2001. 9. 14)	(72)発明者	辻畑 茂朝 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フイルム株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2001-2944(P2001-2944)	(72)発明者	中野 良一 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フイルム株式会社内
(32)優先日	平成13年 1 月10日 (2001. 1. 10)	(74)代理人	100079049 弁理士 中島 淳 （外3名）
(33)優先権主張国	日本（J P）		

最終頁に続く

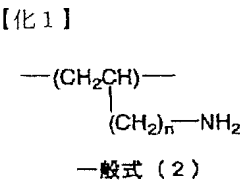
(54)【発明の名称】 インクジェット記録用シート

(57)【要約】
【課題】 高解像度で高濃度な画像を形成でき、耐光性及び耐ガス性に優れ、印画後、高温高湿度環境下に長時間保存された場合でも、経時ニジミを生じることなく、安定に画像を保持し、かつ製造適性にも優れたインクジェット記録用シートを提供する。



[式中、X⁻は対アニオンを表し、nは0または1を表

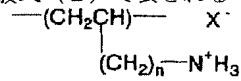
* 【解決手段】 少なくとも下記一般式（1）で表されるアンモニウム塩単位と下記一般式（2）で表される単位とを有する重合体（a）を含むことを特徴とするインクジェット記録用シート。



す]

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも下記一般式 (1) で表されるアンモニウム塩単位と下記一般式 (2) で表される単位 *



一般式 (1)

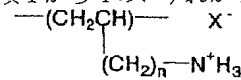
〔式中、X⁻ は対アニオンを表し、n は 0 または 1 を表す〕

【請求項 2】 前記重合体 (a) が、前記一般式 (1) で表される単位の含有量が 10~90 mol% であり、かつ、一般式 (2) で表される単位の含有量が 90~10 mol% であることを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 3】 前記重合体 (a) が、前記一般式 (2) で表される単位を有する重合体 (b) と、酸との反応によって得られることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 4】 前記重合体 (b) が、実質的に前記一般式 (2) で表される単位のみ、あるいはその誘導体からなることを特徴とする請求項 3 に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 5】 支持体表面に色材受容層を有するインクジェット記録用シートであって、前記色材受容層が、無機顔料微粒子と、水溶性樹脂と、前記重合体 (a) と、を含むことを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項※



一般式 (1)

〔式中、X⁻ は対アニオンを表し、n は 0 または 1 を表す〕

【請求項 8】 前記分散液が水溶性樹脂を含むことを特徴とする請求項 7 に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 9】 前記無機顔料微粒子が、平均 1 次粒子径が 20 nm 以下のシリカ微粒子、または、平均細孔半径が 1~10 nm の擬ベーマイトであることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載のインクジェット記録用シート。

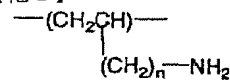
【請求項 10】 前記水溶性樹脂が、ポリビニルアルコールまたはその誘導体であることを特徴とする請求項 7 から 9 のいずれか 1 項に記載インクジェット記録用シート。

【請求項 11】 前記色材受容層が、さらに、前記水溶性樹脂を架橋しうる架橋剤を含むことを特徴とする請求項 7 から 10 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 12】 前記架橋剤が、ホウ素化合物であることを特徴とする請求項 11 に記載のインクジェット記録

* とを有する重合体 (a) を含むことを特徴とするインクジェット記録用シート。

【化 1】



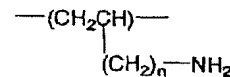
一般式 (2)

※ に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 6】 前記色材受容層が、前記支持体上に前記無機顔料微粒子と前記水溶性樹脂とを含む第 1 の溶液を塗布し、(1) 該塗布と同時、(2) 該塗布によって形成される塗布層の乾燥途中であって、前記塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前、および (3) 前記塗布層を乾燥して塗膜を形成した後、のいずれかに、前記重合体 (a) を含む第 2 の溶液を付与して形成されることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 7】 支持体表面に色材受容層を有するインクジェット記録用シートにおいて、前記色材受容層が、少なくとも無機顔料微粒子と、下記一般式 (1) で表されるアンモニウム塩単位と下記一般式 (2) で表される単位とを有する重合体 (a) を含む無機微粒子分散液を塗工してなることを特徴とするインクジェット記録用シート。

【化 2】



一般式 (2)

用シート。

【請求項 13】 前記色材受容層が、さらに、アニオン性染料を固定しうる有機媒染剤を含むことを特徴とする請求項 7 から 12 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 14】 前記有機媒染剤がポリアリルアミンまたはその誘導体であることを特徴とする請求項 13 に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 15】 前記色材受容層が、空隙率が 50~80% の 3 次元網目構造を有し、前記無機顔料微粒子 (i) と水溶性樹脂 (p) との質量比 (i : p) が 1.5 : 1~10 : 1 であることを特徴とする請求項 7 から 14 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 16】 前記色材受容層が、前記支持体表面に前記無機顔料微粒子と前記水溶性樹脂と前記重合体 (a) とを含有する第 1 の塗布液を塗布し、(1) 該塗布と同時、(2) 該塗布によって形成される塗布層の乾燥途中であって前記塗布層が減率乾燥を示す前、あるいは (3) 前記塗布層を乾燥して塗膜を形成した後、のい

ずれかに有機媒染剤を含む第2の塗布液を付与して得られることを特徴とする請求項7から15のいずれか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項17】 前記色材受容層が、前記第1の塗布液および第2の塗布液の少なくとも一方に前記架橋剤を添加して付与、あるいは前記第1の塗布液および第2の塗布液とは別に前記架橋剤を含む塗布液を付与することで得られることを特徴とする請求項7から16のいずれか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性インク、油性インク等の液状インクや、常温では固体であり、熔融液状化させて印画に供する固体状インク等を用いたインクジェット記録に適した被記録材に関し、詳しくは、インク受容性能に優れ、画像部の印画濃度が高く、かつ画像部の経時でのニジミや色素の褪色が少ないインクジェット記録用シートに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、情報産業の急速な発展に伴って、種々の情報処理システムが開発されている。また、これとともにそれぞれの情報システムに適した記録方法および装置も開発され、実用化されている。このような記録方法の中で、インクジェット記録方法は、種々の記録材料に記録できること、ハードが比較的安価であること、コンパクトであること、さらに静粛性が高いこと等によって、オフィスではもちろん、いわゆるホームユースにおいても広く用いられてきている。また、近年のインクジェットプリンターの高解像度化によって、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得ることが可能となってきた。そして、ハード（装置）の発展に伴い、インクジェット記録用の記録シートも各種開発されてきている。

【0003】上記記録シートに要求される特性は一般的に、（1）速乾性があること（インクの吸収速度が大きいこと）、（2）インクドットの径が適正で均一であること（ニジミのないこと）、（3）粒状性が良好であること、（4）ドットの真円性が高いこと、（5）色濃度が高いこと、（6）彩度が高いこと（くすみのないこと）、（7）印画部の耐光性、耐水性が良好なこと、（8）長期間保存しても画像にニジミや褪色が生じないこと、（9）記録シートの白色度が高いこと、（10）記録シートの保存性が良好なこと、（11）変形・寸法安定性が良好であること（カールが十分に小さいこと）、（12）ハード走行性が良好であること等が挙げられる。さらに、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得るために用いられるフォト光沢紙の用途では、上記に付け加えて、光沢性、表面の平滑性、銀塩写真に類似した印画紙状の風合い等も要求される。

【0004】インクジェット記録に用いられる記録用シートとしては、例えば、特開昭55-51583号公

報、同55-144172号公報、同55-150395号公報、同56-148582号公報、同56-148583号公報、同56-148584号公報、同56-148585号公報、同57-14091号公報、同57-38185号公報、同57-129778号公報、同57-129979号公報、同60-219084号公報、同60-245588号公報等に記載されている、シリカ等の顔料と水溶性バインダーとを、紙またはプラスチックフィルム等の支持体上に塗布したものが知られている。しかしながら、これら提案された記録シートにおいては、いずれも光沢性が非常に低く、フォト光沢紙の用途としては不十分であった。

【0005】さらに、特開平4-223190号公報では、礫砂または硼酸を $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上塗工してなる基紙に、 $5\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ の合成シリカ、およびポリビニルアルコール（PVA）からなる記録層が設けられたインクジェット記録用紙が提案されている。上記技術は、単にバインダー含有量が少ない記録層の塗膜強度を向上させることを目的としたものであり、光沢の点で劣るため、フォト光沢紙の用途としては不十分であった。

【0006】また、光沢性を得るために各種水溶性ポリマーを用いた記録材料が提案されている。例えば、特開昭58-89391号公報、同58-134784号公報、同58-134786号公報、同60-44386号公報、同60-132785号公報、同60-145879号公報、同60-168651号公報、同60-171143号公報等に記載の、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、またはゼラチン等を紙またはプラスチックフィルム等の支持体上に塗布したものが知られている。これらの記録シートも光沢性の点では優れるがインク速乾性の点で劣るため、フォト光沢紙の用途としては不十分であった。

【0007】他方、特開平7-276789号公報、同8-174992号公報、同11-115308号公報、同11-192777号公報等では、上述のインクジェット記録用シートの要求特性、製造コストを満足するインクジェット記録用シートが提案されている。上記特開平7-276789号公報では、無機顔料微粒子および水溶性樹脂によって形成され、高い空隙率を持った三次元構造を有する色材受容層が、支持体上に設けられた記録用シートが提案されている。この構成によれば、上述のインク吸収性が向上し、印画時の混色ニジミが十分に抑制され、解像度の高い画像を得ることができるとされている。この色材受容層は、一般に、小粒径の粒子を多量に含有させて形成できるが、層形成のバインダー量を空隙が形成できるように少なくする必要があるため、塗布層を急激に乾燥させるとひび割れが発生し、色材受容層の透明性および外観が損なわれるといった欠点があった。

【0008】特開平11-115308号公報には、平

均一次粒子径が10nm以下の気相法シリカをpHが8以上のアルカリ雰囲気下で、ポリビニルアルコール(PVA)とブレンドした後に分散して得られた塗布液を塗布し、該塗布後に生乾きの状態でさらにPVAの硬化剤を含むpHが8以上の塗布液を塗布し、乾燥させて色材受容層を形成する方法が記載されている。しかし、当該方法によると、画像の印画濃度や鮮鋭性が低く、十分な光沢感をえることができない。

【0009】特開平10-181190号公報には、凝集体顔料をカチオン性樹脂含有液中で微粉砕分散し、粒

径を500nm以下とした顔料を含有する塗布液を塗布して色材受容層を形成する方法が記載されているが、光沢感が不十分である。

【0010】また、特開平12-211235号公報には、気相法シリカと、ポリジアリルアミン誘導体の構成単位を有するカチオン性ポリマーを含有するインクジェット記録用シートが記載されているが、これも画像の印画濃度、鮮鋭性および光沢感が低い。さらに、特開平12-211241号公報には、気相法シリカを含有するpH1.0~4.5の水分散液を用いるインク

ジェット記録紙用塗布液が記載されているが、画像の印画濃度が低く、さらには記録用シートの表面にヒビ割れが発生してしまう。

【0011】特開平10-119423号公報、または同10-217601号公報等には、微細な無機顔料粒子および水溶性樹脂を含有し、高い空隙率を持つ色材受容層が支持体上に設けられたインクジェット記録用シートが提案されている。上記各インクジェット記録用シートは、その構成からインク吸収性に優れ、高解像度の画像を形成しうる高いインク吸収性能を有し、かつ高光沢性を示す。しかしながら、光沢性との風合いの観点から、支持体としてその両側の表面にポリエチレン等の樹脂コートがほどこされた支持体を用いるため、色材受容層にそのまま高沸点溶媒が残存し、印画後、高温高湿環境下に長時間保存されると、色材受容層中で該溶媒が染料と共に拡散して、経時による画像のニジミ(以下、「経時ニジミ」ということがある)を生じるという問題があった。

【0012】また、インクジェット記録用シートには、インク中の染料成分を固定化する目的でアミノ基やアンモニウム塩を有する化合物、特にこれらを有する高分子化合物を添加することが広くおこなわれており、例えば、特開昭60-83882号公報、同64-75281号公報、同59-20696号公報等に記載されるジアリルアンモニウム塩誘導体の(共)重合体、特開昭61-61887号公報、同61-72581号公報等に記載されるアリルアミン塩共重合体、特開平6-340163号公報、同4-288283号公報、同9-300810号公報、同8-318672号公報、同10-272830号公報、特開昭63-115780号公報

等に記載のアンモニウム塩を有する(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド系(共)重合体、ビニルベンジルアンモニウム塩(共)重合体等のビニル(共)重合体、特開平10-44588号公報等に記載の変性ポリビニルアルコール(PVA)、特開平6-234268号公報、同11-277888等に記載のアミン・エピクロロヒドリン重付加体、特開平10-119418号公報等に記載のジハライド・ジアミン重付加体、特開平11-58934号公報、同11-28860等に記載のポリアミジン、同12-71603号公報などに記載のアリルアミン塩酸塩、アリルアミン、ジアリルジメチルアンモニウム塩等の重合体など多くの化合物が用いられている。上記公報に記載のインクジェット記録シートは、これらの化合物を用いることで染料の固定化を図り、ニジミの防止がなされている。

【0013】しかしながら、これらの高い空隙率を持つ色材受容層を有するインクジェット記録シートはインク吸収性、高光沢性といった長所を有し、経時ニジミも改良されつつあるが、印画された画像を印画直後にクリアファイル等の中に保管したり、あるいは特に高湿度条件下に長期間に渡って保存したりした場合にはいまだ画像のニジミが発生するという問題点がある。

【0014】また、ポリアリルアミン誘導体またはポリビニルアミン誘導体(以下、「ポリアミン類」という場合がある。)をインクジェット記録用シートに用いたインクジェット記録用シートが知られている。例えば、特開昭63-280681号公報には、炭素数2~3のヒドロキシアルキルが置換されたポリアミン類を用いたインクジェット記録用シートが示されている。しかしながらこれらのインクジェット記録用シートではいまだ経時ニジミの防止効果は不十分であった。

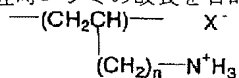
【0015】特開平8-267904号公報には炭素数1~6のアルキル基、ベンジル基、アリール基を置換したポリアミン類を含むインクジェット記録用シートが示されている。しかしながらこれらの場合は4級アンモニウム塩を必須成分とするものであって、これらの置換基(特に疎水性が高い置換基)の導入によって経時ニジミの良化を目的とするものではない。また、上記ポリアミン類を高分子反応で形成するものでもない。

【0016】その他、例えば特開平6-340163号公報、同6-340164、同7-242015号公報、同8-142496号公報、同8-267904号公報、同8-282029号公報にはポリアリルアミンのジ置換体やポリアリルアンモニウムのトリ置換体などが示されている。しかしながら、これら誘導体は一般に重合性の低いジ置換アリルアミン、あるいは、トリ置換アリルアンモニウム塩の重合で合成するのが一般的で、製造適性が劣るという問題点があった。さらに、これらの置換基の導入によって経時ニジミの良化を目的とするものではない。

【0017】またアルキル基、アリール基、アラルキル基以外の置換基を有するアミン類を含んだインクジェット記録用シートの例として、特開平11-58634号公報、同11-20307号公報等には、ポリビニルアミンがCOH、COMeで置換されている例が示されている。しかしながら、これはポリアミジン系媒染剤の一部としての例であり、これらの基を導入してもやはり経時ニジミの防止効果は不十分であった。

【0018】またポリアリルアミン塩またはポリビニルアミン塩自体をインクジェット記録用シートに使用することが知られている。ポリアリルアミン塩の場合、この塩の部分が無機塩の場合としては、クロロ、プロモ、ヨードなどのハロゲンである例が非常に数多く知られており（特開昭61-61887号公報、同61-58788号公報、同61-72581号公報など）、またスルホン酸（特開平6-340163号公報、同6-340164号公報など）の例も知られている。また、ポリアリルアミン塩の塩部分が有機酸の場合としては、HOSO₃、MeOSO₃、EtOSO₃（特開昭61-61887号公報、同61-58788号公報、同61-72581号公報等）などの特定の例が示されている。しかしながら、これらは経時ニジミの発生を抑制する目的ではなく、経時ニジミの防止効果が不十分である。

【0019】また、上記塩部分が、酢酸、リン酸、安息香酸、p-トルエンスルホン酸（特開昭61-58788号公報、同61-72581号公報等）などが知られている。しかしながら、これらは基本的に単独重合体であり、経時ニジミの発生について改良する目的ではなく、経時ニジミの防止効果が不十分である。また特開平6-340163号公報、同6-340164号公報、同7-242055号公報、同8-142496号公報、同8-282092号公報、同8-318672号公報などには上記塩部分が、アルキルカルボン酸、アルキルスルホン酸などの例が示されている。しかしながら、これらの場合には4級塩、アクリルアミド、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどの特定の成分が共重合成分として必須であり、経時ニジミの改良を目的と*



一般式（1）

〔式中、X⁻は対アニオンを表し、nは0または1を表す〕

<2> 前記重合体（a）が、前記一般式（1）で表される単位の含有量が10～90mol%であり、かつ、一般式（2）で表される単位の含有量が90～10mol%であることを特徴とする前記<1>に記載のインクジェット記録用シートである。

<3> 前記重合体（a）が、前記一般式（2）で表される単位を有する重合体（b）と、酸との反応によって

*するものではなく、経時ニジミの防止効果が不十分である。

【0020】またポリビニルアミン塩の場合、この塩部分を陰イオンとしている例（特開平11-58934号公報、同8-39927号公報など）が知られている。しかしながら、上記塩部分の例は特に記述がなく、またこの場合にはポリアミジン系化合物の共存成分の一つであり、経時ニジミの改良を目的とするものではなく、経時ニジミの防止効果が不十分である。

【0021】この様に、ひび割れ等の発生がなく強固で、高い表面光沢性を有すると共に、良好なインク吸収性、発色性を有し、高解像度で高濃度な画像を形成でき、画像部の耐光性、耐水性、耐ガス性に優れ、かつ高温高湿度環境下に長時間保存された場合でも経時ニジミや褪色が生じることがなく、さらに製造適性にも優れたインクジェット用記録シートは知られていない。

【0022】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の目的は、高解像度で高濃度な画像を形成でき、耐光性及び耐ガス性に優れ、印画後、高温高湿度環境下に長時間保存された場合でも、経時ニジミを生じることなく、安定に画像を保持し、かつ製造適性にも優れたインクジェット記録用シートを提供することにある。

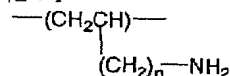
【0023】

【課題を解決するための手段】本発明者は、これらの問題解決のために、鋭意検討をおこなった結果、下記のインクジェット記録用シートを用いることでこれらの問題を解決可能であることを見出し、本発明に至った。

【0024】前記課題を解決する手段は以下の通りである。即ち、

<1> 少なくとも下記一般式（1）で表されるアンモニウム塩単位と下記一般式（2）で表される単位とを有する重合体（a）を含むことを特徴とするインクジェット記録用シートである。

【化3】



一般式（2）

得られることを特徴とする前記<1>または<2>に記載のインクジェット記録用シート。

<4> 前記重合体（b）が、実質的に前記一般式

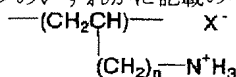
（2）で表される単位のみ、あるいはその誘導体からなることを特徴とする前記<3>に記載のインクジェット記録用シートである。

<5> 支持体表面に色材受容層を有するインクジェット記録用シートであって、前記色材受容層が、無機顔料微粒子と、水溶性樹脂と、前記重合体（a）と、を含む

ことを特徴とする前記<1>から<4>のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

<6> 前記色材受容層が、前記支持体上に前記無機顔料微粒子と前記水溶性樹脂とを含む第1の溶液を塗布し、(1)該塗布と同時、(2)該塗布によって形成される塗布層の乾燥途中であって、前記塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前、および(3)前記塗布層を乾燥して塗膜を形成した後、のいずれかに、前記重合体

(a)を含む第2の溶液を付与して形成されることを特徴とする前記<1>から<5>のいずれかに記載のインク



一般式(1)

[式中、X⁻は対アニオンを表し、nは0または1を表す]

<8> 前記分散液が水溶性樹脂を含むことを特徴とする前記<7>に記載のインクジェット記録用シートである。

<9> 前記無機顔料微粒子が、平均1次粒子径が20nm以下のシリカ微粒子、または、平均細孔半径が1~10nmの擬ペーミットであることを特徴とする前記<7>または<8>に記載のインクジェット記録用シートである。

<10> 前記水溶性樹脂が、ポリビニルアルコールまたはその誘導体であることを特徴とする前記<7>から<9>のいずれかに記載インクジェット記録用シートである。

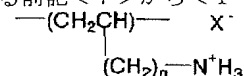
<11> 前記色材受容層が、さらに、前記水溶性樹脂を架橋しうる架橋剤を含むことを特徴とする前記<7>から<10>のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

<12> 前記架橋剤が、ホウ素化合物であることを特徴とする前記<11>に記載のインクジェット記録用シートである。

<13> 前記色材受容層が、さらに、アニオン性染料を固定しうる有機媒染剤を含むことを特徴とする前記<7>から<12>のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

<14> 前記有機媒染剤がポリアリルアミンまたはその誘導体であることを特徴とする前記<13>に記載のインクジェット記録用シートである。

<15> 前記色材受容層が、空隙率が50~80%の3次元網目構造を有し、前記無機顔料微粒子(i)と水溶性樹脂(p)との質量比(i:p)が1.5:1~10:1であることを特徴とする前記<7>から<14>※

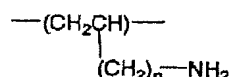


一般式(1)

* クジェット記録用シートである。

<7> 支持体表面に色材受容層を有するインクジェット記録用シートにおいて、前記色材受容層が、少なくとも無機顔料微粒子と、下記一般式(1)で表されるアンモニウム塩単位と下記一般式(2)で表される単位とを有する重合体(a)を含む無機微粒子分散液を塗工してなることを特徴とするインクジェット記録用シートである。

【化4】



一般式(2)

※のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

<16> 前記色材受容層が、前記支持体表面に前記無機顔料微粒子と前記水溶性樹脂と前記重合体(a)とを含有する第1の塗布液を塗布し、(1)該塗布と同時、(2)該塗布によって形成される塗布層の乾燥途中であって前記塗布層が減率乾燥を示す前、あるいは(3)前記塗布層を乾燥して塗膜を形成した後、のいずれかに有機媒染剤を含む第2の塗布液を付与して得られることを特徴とする<7>から<15>のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

<17> 前記色材受容層が、前記第1の塗布液および第2の塗布液の少なくとも一方に前記架橋剤を添加して付与、あるいは前記第1の塗布液および第2の塗布液とは別に前記架橋剤を含む塗布液を付与することで得られることを特徴とする前記<7>から<16>のいずれか1項に記載のインクジェット記録用シート。

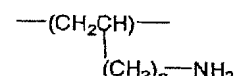
【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明の内容を詳細に説明する。本発明のインクジェット記録用シートは、少なくとも下記一般式(1)で表されるアンモニウム塩単位と下記一般式(2)で表される単位とを有する重合体(a)を含むことを特徴としている。

【0026】《一般式(1)および(2)で示される単位を有する重合体(a)》本発明における、重合体は、下記一般式(1)で表されるアンモニウム塩単位と下記一般式(2)で表される単位とを有する重合体(以下、重合体(a)という場合がある)からなることを特徴とする。

【0027】

【化5】

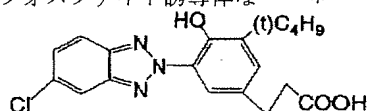


一般式(2)

〔式中、X⁻は対アニオンを表し、nは0または1を表す〕

【0028】上記式(1)におけるアニオン成分X⁻としては有機酸残基あるいは無機酸残基いずれも用いることができる。有機酸残基としては、カルボン酸類、スルホン酸類、チオカルボン酸類などが挙げられ、例えば、R-COO⁻、R-OSO₂⁻、(RO)₂P(=O)O⁻

などの一般式で示されるものが挙げられる。上記Rの具体例としては、アルキル基(例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-デシル基、n-ドデシル基、オクタデシル基等が挙げられ、これらは置換基を有していても良い)、アラルキル基(例えばベンジル基、フェニルエチル基、ビニルベンジル基、1-フェニルビニル基、ヒドロキシフェニルメチル基など)、アリール基(例えばフェニル基、ナフチル基、トリル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、トリクロロフェニル基、ブロモフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、アセトキシフェニル基、シアノフェニル基、ビニルフェニル基)が挙げられる。これらの内、カルボン酸類、スルホン酸類が好ましく、Rとしてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基が特に好ましい。さらに、有機酸としては、上記酸性基のRとして、エチレン性二重結合、UV吸収部位、及び酸化防止部位を少なくとも1種以上有するものが耐光性や耐ガスの観点から特に好ましい。上記二重結合としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、3-プロペニル基、1,3-ブタジエニル基、1,3-ペンタジエニル基、1-フェニルビニル基、2-フェニルビニル基などが挙げられる。また、上記UV吸収部位としては、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体、サリチル酸エステル誘導体、シアノアクリレート誘導体などが挙げられる。また、上記酸化防止部位としては、酸化防止剤を有する基が挙げられ、例えば、フェノール系(例えば、モノフェノール誘導体、メチレンビス(フェノール)類などのビスフェノール誘導体、ヒドロキノン誘導体、高分子フェノール誘導体など)、硫黄系(例えば、チオジプロピオン酸エステル誘導体、チオビスフェノール誘導体など)、リン系(例えば、トリフェニルフォスファイト誘導体など) *



【0033】また、酸化防止部位を有するものとしては、例えば、下記化合物などが挙げられる。

【0034】

* どの)、アミン系(例えば、アニリン誘導体、ナフチルフェニルアミン誘導体など)、ヒンダードアミン系、1,2-ジヒドロキノリン誘導体などが挙げられる。

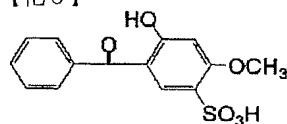
【0029】無機酸残基としては、ハライド類(CI⁻、F⁻、Br⁻、I⁻)、NO₃⁻、HSO₄⁻、H₂PO₄⁻、ClO₄⁻、BF₄⁻、PF₆⁻が挙げられ、ハライド類、NO₃⁻が好ましい。

【0030】本発明に係る重合体(a)は、少なくとも一般式(1)の単位と一般式(2)の単位を有することとを特徴とする。重合体(a)は、一般式(1)および一般式(2)で表される単位に相当するモノマーの重合によっても得られるが、例えば、一般式(2)で表される繰り返し単位を有する重合体(以下、重合体(b)と表すことがある)と酸との中和反応によっても得ることができる。さらには、一般式(1)で表される繰り返し単位を有する重合体(以下、重合体(c)と表すことがある)を脱塩することによっても得ることができる。なお、一般にアリル系のモノマーはその重合性が十分でないこと、また、ポリビニルアミンの場合は、ビニルアミンに相当するモノマーがないため、その前駆体(例えばN-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミドなど)を重合後に加水分解する必要があることから、製造適性、合成の自由度を考慮すると、本発明における重合体(a)はモノマーの重合よりも、上記重合体(b)と酸との中和反応、あるいは上記重合体(c)の脱塩処理によって得られるのが好ましい。

【0031】重合体(a)を、一般式(2)で表される繰り返し単位を有する重合体(以下、重合体(b)と表すことがある)と酸との反応で得る場合、該酸として、有機酸の例としては、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、ステアリン酸、安息香酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ナフトエ酸、ヘキサントチ酸、ジフェニルホスフィン酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、イソ吉草酸、メタンスルホン酸等が挙げられる。また、上記機能性部位を含む有機酸の例としては、エチレン性二重結合を有するものとして、例えば、メタクリル酸、桂皮酸、クロトン酸、ソルビン酸、オレイン酸、スチレンカルボン酸、スチレンスルホン酸などが挙げられる。また、UV吸収性部位を有するものとして、例えば、下記化合物などが挙げられる。

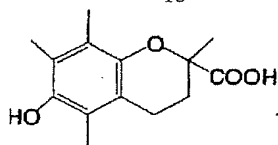
【0032】

【化6】



【化7】

13



【0035】無機酸の例としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等が挙げられる。

【0036】上記中和反応によって重合体(a)を得る場合、該中和反応としては公知の方法を用いることが可能である。該公知の反応としては、例えば、上記重合体

(b)と酸とを溶媒中で混合し、必要に応じて加熱等を施す方法を挙げることができる。また、該中和反応に用いる溶媒は反応をおおきく阻害することが無ければ特に限定されず、水、メタノール、エタノール、アセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどやこれらの混合溶媒系などが利用できる。なかでも製造適性からは水、あるいは水と混和性を有する有機溶媒などが好ましい。

【0037】これらの中和反応の原料としてもちいる一般式(2)で表される繰り返し単位を有する重合体

(b)としては、例えば実質的に一般式(2)で表される単位のみからなる重合体(一般式(2)で表される単位の含有率90%以上、好ましくは95%以上の重合体)が挙げられる。実質的に一般式(2)で示される繰り返し単位のみからなる重合体が、ポリアリルアミンやポリビニルアミンとして容易に入手可能であるため、これらの化合物を出発原料として用いることが製造適性の面からも好ましい。

【0038】上記脱塩反応によって重合体(a)を得る場合、該脱塩反応としては公知の方法を用いることができる。該公知の反応としては、例えば、上記重合体

(c)とアルカリ溶液を混合し、これに透析処理を施す方法、あるいは強塩基性イオン交換樹脂による脱塩処理を施す方法を挙げることができる。また、該中和反応に用いる溶媒は反応をおおきく阻害することが無ければ特に限定されず、水、メタノール、エタノール、アセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどやこれらの混合溶媒系などが利用できる。なか

でも製造適性からは水、あるいは水と混和性を有する有機溶媒などが好ましい。

【0039】本発明における重合体(a)は、インク受容層の耐水化剤あるいはアニオン性染料の定着剤としてインクジェット記録用紙に含まれていてもよく、さらには無機微粒子凝集防止剤として、色材受容層塗布液の分散安定性を付与させる目的で使用されてもよい。

【0040】アニオン性染料の定着剤として使用した場合、本発明における重合体(a)中、上記一般式(1)で表される単位の含有量は10~90mol%が好まし

14

く、15~85mol%がより好ましく、20~80mol%が特に好ましい。上記含有量が10mol%未満では記録シート上に黄変着色が生じ、90mol%より大きくなると、経時ニジミが生じる。また、重合体

(a)中、上記一般式(2)で表される単位の含有量は10~90mol%が好ましく、15~85mol%がより好ましく、20~80mol%が特に好ましい。上記含有量が10mol%未満では経時ニジミが生じ、90mol%より大きくなると、記録シート上に黄変着色が生じる。

【0041】無機微粒子凝集防止剤として使用した場合、本発明における重合体(a)中、上記一般式(1)で表される単位の含有量は10~90mol%が好ましく、15~85mol%がより好ましく、20~80mol%が特に好ましい。10mol%未満あるいは90mol%より大きくなると、無機微粒子の凝集が生じる。また、重合体(a)中、上記一般式(2)で表される単位の含有量は10~90mol%が好ましく、15~85mol%がより好ましく、20~80mol%が特に好ましい。上記含有量が10mol%未満あるいは90mol%より大きくなると、無機微粒子の凝集が生じる。

【0042】また、上記重合体(a)は一般式(1)および(2)で表される単位以外にもアニオン染料定着剤あるいは無機微粒子凝集防止剤としての性能を損ねない範囲で、他の共重合可能なモノマーとの共重合体としてもよい。これらの単位と共重合が可能な単位としては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル[例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアрилなどの(メタ)アクリル酸C1~18アルキルエステルなど]、(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル[(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなど]、(メタ)アクリル酸アリールエステル[(メタ)アクリル酸フェニルなど]、アラルキルエステル[(メタ)アクリル酸ベンジルなど]、置換(メタ)アクリル酸アルキルエステル[例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルなど]、(メタ)アクリアミド類[例えば、(メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミドなど]、芳香族ビニル類[スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなど]、ビニルエステル類[酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニルなど]、アリルエステル類[酢酸アリルなど]、ハロゲン含有単量体[塩化ビニリデン、塩化ビニルなど]、シアニ化ビニル[(メタ)アクリロニトリルなど]、オレフ

イン類〔エチレン、プロピレンなど〕などの非イオン性単量体が挙げられる。また特に式(2)で示される単位を有する重合体はビニルアミンの重合ではなく通常はN-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミドなどの重合体を加水分解させて得られることが多いので、これらの単位が残存していても良い。

【0043】またイオン性、塩基性の単位を有する単量体を用いることもできる。例えばジアリルジメチルアンモニウムクロライド、メタクリロイルオキシエチルβ-ヒドロキシエチルジメチルアンモニウムクロライド、ビニルベンジルトリアルキルアンモニウム塩、(メタ)アクリロイルエチルトリアルキルアンモニウム塩、(メタ)アクリロイルプロピルトリアルキルアンモニウム塩、(メタ)アクリルアミドエチルトリアルキルアンモニウム塩、(メタ)アクリルアミドプロピルトリアルキルアンモニウム塩、〔これらに示したトリアルキル基としてはトリメチル、トリエチル、トリプロピル、トリイソプロピル、トリブチル、トリヘキシル、ジメチルベンジル等が挙げられる〕、ジアルキルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジアルキルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジアルキルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジアルキルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド〔これらに示したジアルキル基としてはジメチル、ジエチル、ジブチル、メチルベンジル等が挙げられる〕等を挙げることができる。これらの共重合可能な成分は1種でも、又は2種以上組合せてもよい。また共重合体を用いる場合、その共重合体中の(1)及び/又は(2)で示される繰り返し単位の含有率は10mol%以上が好ましく、20mol%以上が更に好ましく、30mol%以上が特に好ましい。この式(1)及び/又は(2)で示される単位を有する重合体の分子量は重量平均分子量として1000~50000程度が好ましく、2000~40000が更に好ましい。分子量が1000未満では耐水性が不十分となる傾向があり、50000以上では粘度が高くなり、ハンドリング適性が不良となる。

【0044】〈色材受容層〉本発明のインクジェット記録用シートは、支持体表面に、本発明における重合体

(a)を単独で用いることもできるが、さらに無機顔料微粒子と水溶性樹脂とを含む色材受容層を形成して用いてもよい。本発明のもう一つの好ましい形態としては、支持体上に、無機顔料微粒子と、水溶性樹脂と、本発明における重合体(a)と、を含む色材受容層を有するインクジェット記録用シートが挙げられる。さらに必要に応じて支持体表面に下塗り層を設けてもよいし、支持体の色材受容層が設けられる面の裏面にバック層を設けてもよい。この場合、本発明における重合体(a)の含有量としては、色材受容層の全固形分に対して0.5~25.0質量%が好ましく、1.0~20.0質量%がさらに好ましい。上記含有量が0.5~25.0質量%の

範囲内にあると、耐水性や経時ニジミの防止効果がさらに向上し、また、インク吸収性の悪化を防止することができる。

【0045】(無機顔料微粒子)無機顔料微粒子としては、例えば、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、二酸化チタン、硫酸バリウム、珪酸カルシウム、ゼオライト、カオリナイト、ハロイサイト、雲母、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、ペーサイト、擬ペーサイト等を挙げることができる。中でも、シリカ微粒子、擬ペーサイトが特に好ましい。

【0046】上記シリカ微粒子は、比表面積が特に大きいので、インクの吸収性、保持の効率がよく、また、屈折率が低いので、適切な粒子径まで分散をおこなえば色材受容層に透明性を付与でき、高い色濃度と良好な発色性が得られるという特徴がある。色材受容層が透明であることは、OHP等透明性が必要とされる用途のみならず、フォト光沢紙等の記録用シートに適用する場合でも、高い色濃度と良好な発色性を得る観点で重要である。

【0047】上記無機顔料微粒子の平均一次粒子径としては、20nm以下が好ましく、10nm以下がさらに好ましく、3~10nmが特に好ましい。

【0048】上記シリカ微粒子は、その表面にシラノール基を有し、該シラノール基による水素結合によって粒子同士が付着しやすいため、上記のように平均一次粒子径が10nm以下の場合に空隙率の大きい構造を形成することができる。これにより、インク吸収特性を効果的に向上させることができる。

【0049】また、シリカ微粒子は、その製造法によって湿式法粒子と乾式法粒子とに大別される。上記湿式法では、ケイ酸塩の酸分解によって活性シリカを生成し、これを適度に重合させ凝集沈降させて含水シリカを得る方法が主流である。一方、乾式法は、ハロゲン化珪素の高温気相加水分解による方法(火炎加水分解法)や、ケイ砂とコークスを電気炉中でアークによって加熱還元酸化し、これを空気中で酸化する方法(アーク法)によって無水シリカを得る方法が主流である。

【0050】これらの方法で得られる含水シリカおよび無水シリカは、表面のシラノール基の密度、空孔の有無等に相違があるため、それぞれ異なった性質を示す。特に、無水シリカ(無水珪酸)は、空隙率が高い三次元構造を形成しやすいため好ましい。この理由は明らかではないが、含水シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が5~8個/nm²と多く、シリカ微粒子が密に凝集(アグリゲート)しやすい。一方、無水シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が2~3個/nm²と少ないため、疎な軟凝集(フロキュレート)となる。その結果、空隙率が高い構造になるものと推定される。従って、本発明においては、微粒子表面におけるシラノール基の密度が2~3個/nm

²であるシリカ（シリカ微粒子）を用いることが好ましい。

【0051】上記無機顔料微粒子としては、擬ペーナイトも好ましい。擬ペーナイトは、ペーナイト（組成式 AlOOH ）結晶のコロイド状凝集体であり、バインダーを含有するものが好ましい。その細孔特性として、平均細孔半径は $1\sim 10\text{ nm}$ が好ましく、 $3\sim 10\text{ nm}$ がさらに好ましい。また、細孔容積は $0.5\sim 1.0\text{ ml/g}$ の範囲にあることが好ましい。上記擬ペーナイトの塗工量は、 $5\sim 30\text{ g/m}^2$ の範囲にあることが好ましい。該塗工量が 5 g/m^2 未満の場合は、インクの吸収性が低下し、あるいは基材の凹凸の影響を受けて光沢性が悪くなるおそれがあるので好ましくない。塗工量が 30 g/m^2 を超える場合は、いたずらに擬ペーナイトを消費するだけでなく、擬ペーナイトの強度が低下するおそれがあるので好ましくない。

【0052】擬ペーナイト塗工液の組成としては、バインダーを擬ペーナイト固形分 100 質量部に対して好ましくは $5\sim 50$ 質量部含み、全体の固形分濃度が $5\sim 30$ 質量%のものが好適に使用できる。塗工液の溶媒としては、取り扱い性の点から水系が好ましい。上記バインダーとしては、でんぷんやその変性物、ポリビニルアルコールおよびその変性物、SBRラテックス、NBRラテックス、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の高分子化合物からなる有機バインダーを好ましく使用できる。

【0053】（水溶性樹脂）上記水溶性樹脂としては、例えば、親水性構造単位としてヒドロキシル基を有する樹脂である、ポリビニルアルコール（PVA）、カチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、セルロース系樹脂〔メチルセルロース（MC）、エチルセルロース（EC）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、カルボキシメチルセルロース（CMC）等〕、キチン類、キトサン類、デンプン；エーテル結合を有する樹脂であるポリエチレンオキサライド（PEO）、ポリプロピレンオキサライド（PPO）、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリビニルエーテル（PVE）；アミド基またはアミド結合を有する樹脂であるポリアクリルアミド（PAAM）、ポリビニルピロリドン（PVP）等が挙げられる。また、解離性基としてカルボキシル基を有する、ポリアクリル酸塩、マレイン酸樹脂、アルギン酸塩、ゼラチン類を挙げることができる。上記の中でも、特にポリビニルアルコール類が好ましい。

【0054】上記水溶性樹脂の含有量が少なく過ぎると、膜強度が低下し、乾燥時にひび割れを生じやすくなることがあり、また、上記含有量が多すぎると、空隙が樹脂によって塞がれやすくなる結果、空隙率が減少してインク吸収性が低下することがある。このため、水溶性

樹脂の含有量としては、色材受容層の全固形分質量に対して、 $9\sim 40$ 質量%が好ましく、 $16\sim 33$ 質量%がさらに好ましい。

【0055】色材受容層を主として構成する、上記無機顔料微粒子と上記水溶性樹脂とは、それぞれ単一素材でもよいし、複数の素材の混合系であってもよい。

【0056】また、透明性の観点から、シリカ微粒子に組合わせる樹脂の種類が重要となる。上記無水シリカを用いる場合には、水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール（PVA）が好ましく、中でも、鹸化度 $70\sim 99\%$ のPVAがさらに好ましく、鹸化度 90% 以上のPVAが特に好ましい。

【0057】上記PVAは、その構造単位に水酸基を有するが、この水酸基とシリカ微粒子表面のシラノール基とが水素結合を形成して、シリカ微粒子の二次粒子を鎖単位とする三次元網目構造を形成しやすくする。上記三次元網目構造の形成によって、空隙率の高い多孔質構造の色材受容層を形成しうると考えられる。インクジェット記録において、上述のようにして得た多孔質の色材受容層は、毛細管現象によって急速にインクを吸収し、インクニジミのない真円性の良好なドットを形成することができる。

【0058】—無機顔料微粒子と水溶性樹脂との含有比—

無機顔料微粒子（好ましくはシリカ微粒子または擬ペーナイト； i ）と水溶性樹脂（ p ）との含有比〔PB比（ $i:p$ ）、水溶性樹脂 1 質量部に対する無機顔料微粒子の質量〕は、色材受容層の膜構造にも大きな影響を与える。即ち、PB比が大きくなると、空隙率、細孔容積、表面積（単位質量当り）が大きくなる。しかし、PB比が大きくなりすぎると、膜強度が低下し、乾燥時にひび割れを生じやすくなることがあり、さらに、PB比が小さすぎると、空隙が樹脂によって塞がれやすくなる結果、空隙率が減少してインク吸収性が低下することがある。このため、上記PB比（ $i:p$ ）としては、 $1:5\sim 1:10$ が好ましい。

【0059】インクジェットプリンターの搬送系を通過する場合、記録用シートに応力が加わることがあるので、色材受容層には十分な膜強度を有していることが必要である。さらにシート状に裁断加工する場合、色材受容層の割れ、剥がれ等を防止する上でも色材受容層には十分な膜強度を有していることが必要である。この場合、上記PB比としては $5:1$ 以下が好ましく、インクジェットプリンターで高速インク吸収性をも確保する観点からは、 $2:1$ 以上であることが好ましい。

【0060】例えば、平均一次粒子径が 20 nm 以下の無水シリカ微粒子と水溶性樹脂とをPB比 $2:1\sim 5:1$ で水溶液中に完全に分散した塗布液を支持体上に塗布し、該塗布層を乾燥した場合、シリカ微粒子の二次粒子を鎖単位とする三次元網目構造が形成され、平均細孔径

が 30 nm 以下、空隙率が 50%～80%、細孔比容積 0.5 ml/g 以上、比表面積が 100 m²/g 以上の、透光性の多孔質膜を容易に形成することができる。

【0061】（架橋剤）本発明のインクジェット記録用シートは、上記色材受容層に、さらに上記水溶性樹脂を架橋しうる架橋剤を併用することも好ましい。

【0062】上記架橋剤溶液の付与は、多孔質性の色材受容層を形成する塗布液（色材受容層用塗布液）が塗布されるのと同時に、あるいは色材受容層用塗布液を塗布して形成された塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に、おこなわれることが好ましい。この操作によって、塗布層が乾燥する間に発生するひび割れの発生を効果的に防止することができる。即ち、上記塗布液が塗布されたと同時に、あるいは塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に架橋剤溶液が塗布層内に浸透し、塗布層内の水溶性樹脂と速やかに反応し、水溶性樹脂をゲル化（硬化）させることによって、塗布層の膜強度を即時に大幅に向上させる。

【0063】上記水溶性樹脂を架橋しうる架橋剤としては、色材受容層に用いられる水溶性樹脂との関係で好適な物を適宜選択すればよいが、中でも、架橋反応が迅速である点から、ホウ素化合物が好ましく、例えば、硼砂、ホウ酸、ホウ酸塩（例えば、オルトホウ酸塩、 InBO_3 、 ScBO_3 、 YBO_3 、 LaBO_3 、 $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ 、 $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ 、二ホウ酸塩（例えば、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ）、メタホウ酸塩（例えば、 LiBO_2 、 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 、 NaBO_2 、 KBO_2 ）、四ホウ酸塩（例えば、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）、五ホウ酸塩（例えば、 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 CsB_5O_8 ）、グリオキサール、メラミン・ホルムアルデヒド（例えば、メチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン）、メチロール尿素、レゾール樹脂、ポリイソシアネート、エポキシ樹脂等を挙げることができる。中でも、速やかに架橋反応を起こす点で、硼砂、ホウ酸、ホウ酸塩が好ましく、特に水溶性樹脂としてポリビニルアルコールと合わせて使用することがさらに好ましい。

【0064】上記水溶性樹脂としてゼラチンを用いる場合には、ゼラチンの硬膜剤として知られている、以下の化合物を架橋剤として用いることができる。例えば、ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド等のアルデヒド系化合物；ジアセチル、シクロペンタンジオン等のケトン系化合物；ビス（2-クロロエチル尿素）-2-ヒドロキシ-4, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジクロロ-6-S-トリアジン・ナトリウム塩等の活性ハロゲン化合物；ジビニルスルホン酸、1, 3-ビニルスルホン-2-プロパノール、N, N'-エチレンビス（ビニルスルホン-2-アセタミド）、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-S-トリアジン等の活性ビニル化合物；ジメチロール

尿素、メチロールジメチルヒダントイン等のN-メチロール化合物；

【0065】1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート系化合物；米国特許明細書第3017280号、同第2983611号に記載のアジリジン系化合物；米国特許明細書第3100704号に記載のカルボキシイミド系化合物；グリセロールトリグリシジルエーテル等のエポキシ系化合物；1, 6-ヘキサメチレン-N, N'-ビスエチレン尿素等のエチレンイミノ系化合物；ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸等のハロゲン化カルボキシアルデヒド系化合物；2, 3-ジヒドロキシジオキサン等のジオキサン系化合物；クロム明ばん、カリ明ばん、硫酸ジルコニウム、酢酸クロム等である。なお、上記架橋剤は、一種単独でも、2種以上を組合わせてもよい。

【0066】上記架橋剤溶液は、架橋剤を水および/または有機溶媒に溶解して調製される。架橋剤溶液中の架橋剤の濃度としては、架橋剤溶液の質量に対して、0.05～10質量%が好ましく、0.1～7質量%が特に好ましい。架橋剤溶液を構成する溶媒としては、一般に水が使用され、該水と混和性の有機溶媒を含む水系混合溶媒であってもよい。上記有機溶媒としては、架橋剤が溶解するものであれば任意に使用することができ、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、グリセリン等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル；トルエン等の芳香族溶剤；テトラヒドロフラン等のエーテル、およびジクロロメタン等のハロゲン化炭素系溶剤等を挙げることができる。

【0067】（有機媒染剤）本発明においては、形成画像の耐水性、耐経時ニジミの更なる向上を図るために、色材受容層に有機媒染剤（以下、単に「媒染剤」という場合がある。）を含有させることが好ましい。上記媒染剤としてはカチオン性のポリマー（カチオン性媒染剤）が好ましく、該媒染剤を色材受容層中に存在させることにより、アニオン性染料を色材として有する液状インクとの間で相互作用し色材を安定化し、耐水性や経時ニジミを向上させることができる。

【0068】上記カチオン性媒染剤としては、カチオン性基として、第1級～第3級アミノ基、または第4級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が好適に用いられるが、カチオン性の非ポリマー媒染剤も使用することができる。上記ポリマー媒染剤としては、第1級～第3級アミノ基およびその塩、または第4級アンモニウム塩基を有する単量体（媒染モノマー）の単独重合体や、該媒染モノマーと他のモノマー（以下、「非媒染ポリマー」という。）との共重合体または縮重合体として得られるものが好ましい。また、これらのポリマー媒染剤は、水溶性ポリマー、または水分散性のラテックス粒子のいずれの形態でも使用できる。

【0069】上記単量体（媒染モノマー）としては、例えば、トリメチル-*p*-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチル-*m*-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチル-*p*-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチル-*m*-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、*N*, *N*-ジメチル-*N*-エチル-*N*-*p*-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、*N*, *N*-ジエチル-*N*-メチル-*N*-*p*-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、*N*, *N*-ジメチル-*N*-*n*-プロピル-*N*-*p*-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、*N*, *N*-ジメチル-*N*-*n*-オクチル-*N*-*p*-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、*N*, *N*-ジメチル-*N*-ベンジル-*N*-*p*-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、*N*, *N*-ジエチル-*N*-ベンジル-*N*-*p*-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、*N*, *N*-ジメチル-*N*-（4-メチル）ベンジル-*N*-*p*-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、*N*, *N*-ジメチル-*N*-フェニル-*N*-*p*-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、

【0070】トリメチル-*p*-ビニルベンジルアンモニウムブロマイド、トリメチル-*m*-ビニルベンジルアンモニウムブロマイド、トリメチル-*p*-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-*m*-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-*p*-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、トリメチル-*m*-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、*N*, *N*, *N*-トリエチル-*N*-2-（4-ビニルフェニル）エチルアンモニウムクロライド、*N*, *N*, *N*-トリエチル-*N*-2-（3-ビニルフェニル）エチルアンモニウムクロライド、*N*, *N*-ジエチル-*N*-メチル-*N*-2-（4-ビニルフェニル）エチルアンモニウムクロライド、*N*, *N*-ジエチル-*N*-メチル-*N*-2-（4-ビニルフェニル）エチルアンモニウムアセテート、

【0071】*N*, *N*-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、*N*, *N*-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、*N*, *N*-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、*N*, *N*-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、*N*, *N*-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、*N*, *N*-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、*N*, *N*-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、*N*, *N*-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドのメチルクロライド、エチルクロライド、メチルブロマイド、エチルブロマイド、メチルアイオダイド若しくはエチルアイオダイドによる4級化物、またはそれらのアニオンを置換したスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、酢酸塩若しくはアルキルカルボン酸塩等が挙げられる。

【0072】具体的には、例えば、モノメチルジアリルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-（メタクリロイルオキシ）エチルアンモニウムクロライド、トリエ

チル-2-（メタクリロイルオキシ）エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-（アクリロイルオキシ）エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-（アクリロイルオキシ）エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-（メタクリロイルオキシ）プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-（メタクリロイルオキシ）プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-（メタクリロイルアミノ）エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-（メタクリロイルアミノ）エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-（アクリロイルアミノ）エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-（アクリロイルアミノ）エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-（メタクリロイルアミノ）プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-（メタクリロイルアミノ）プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-（アクリロイルアミノ）プロピルアンモニウムクロライド、

【0073】*N*, *N*-ジメチル-*N*-エチル-2-（メタクリロイルオキシ）エチルアンモニウムクロライド、*N*, *N*-ジエチル-*N*-メチル-2-（メタクリロイルオキシ）エチルアンモニウムクロライド、*N*, *N*-ジメチル-*N*-エチル-3-（アクリロイルアミノ）プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-（メタクリロイルオキシ）エチルアンモニウムブロマイド、トリメチル-3-（アクリロイルアミノ）プロピルアンモニウムブロマイド、トリメチル-2-（メタクリロイルオキシ）エチルアンモニウムスルホネート、トリメチル-3-（アクリロイルアミノ）プロピルアンモニウムアセテート等を挙げることができる。その他、共重合可能なモノマーとして、*N*-ビニルイミダゾール、*N*-ビニル-2-メチルイミダゾール等も挙げられ。

【0074】上記非媒染ポリマーとは、第1級～第3級アミノ基およびその塩、または第4級アンモニウム塩基等の塩基性あるいはカチオン性部分を含まず、インクジェットインク中の染料と相互作用を示さない、あるいは相互作用が実質的に小さいモノマーをいう。上記非媒染モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステル；（メタ）アクリル酸シクロヘキシル等の（メタ）アクリル酸シクロアルキルエステル；（メタ）アクリル酸フェニル等の（メタ）アクリル酸アリールエステル；（メタ）アクリル酸ベンジル等のアラルキルエステル；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等のビニルエステル類；酢酸アリル等のアリルエステル類；塩化ビニリデン、塩化ビニル等のハロゲン含有単量体；（メタ）アクリロニトリル等のシアン化ビニル；エチレン、プロピレン等のオレフィン類、等が挙げられる。

【0075】上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル部位の炭素数が1～18の(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル等が挙げられる。中でも、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレートが好ましい。上記非媒染モノマーも、一種単独で、または二種以上組合せて使用できる。

【0076】更に、ポリマー媒染剤として、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリメタクリロイルオキシエチル-β-ヒドロキシエチルジメチルアンモニウムクロライド、ポリエチレニミン、ポリアリルアミンおよびその変性体、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリアミド-ポリアミン樹脂、カチオン化でんぷん、ジシアンジアミドホルマリン縮合物、ジメチル-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム塩重合体、ポリアミジン、ポリビニルアミン等も好ましいものとして挙げることができ、ポリアリルアミン変性体が特に好ましい。

【0077】上記ポリアリルアミン変性体は、アクリルニトリル、クロロメチルスチレン、TEMPO、エポキシヘキサシラン、ソルビン酸等をポリアリルアミンに2～50mol%付加したものであり、好ましくは、アクリルニトリル、クロロメチルスチレンの5～10mol%付加物であり、特にポリアリルアミンの5～10mol%アクリルニトリル付加物が、オゾン褪色防止効果を発揮する観点から好ましい。

【0078】上記媒染剤の分子量としては、重量平均分子量で5000～30000が好ましい。上記分子量が5000～30000の範囲にあると、耐水性および耐経時ニジミ性を向上させることができる。

【0079】前記有機媒染剤の含有量としては、色材受容層の全固形分質量に対して、0.5～25.0質量%が好ましく、1.0～20.0質量%がさらに好ましい。

【0080】(その他の添加剤)本発明のインクジェット記録用シートにはその他の必要に応じて、さらに下記の成分等を含んでもよい。色材の劣化を抑制する目的で、各種の紫外線吸収剤、酸化防止剤、一重項酸素クエンチャー等の褪色防止剤を含んでもよい。上記紫外線吸収剤としては、桂皮酸誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾリルフェノール誘導体等が挙げられる。例えば、α-シアノフェニル桂皮酸ブチル、o-ベンゾトリアゾールフェノール、o-ベンゾトリアゾール

ル-p-クロロフェノール、o-ベンゾトリアゾール-2,4-ジ-t-ブチルフェノール、o-ベンゾトリアゾール-2,4-ジ-t-オクチルフェノール等が挙げられる。ヒンダートフェノール化合物も紫外線吸収剤として使用でき、具体的には少なくとも2位または6位のうち1ヵ所以上が分岐アルキル基で置換されたフェノール誘導体が好ましい。

【0081】また、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、オキザリクアシッドアニリド系紫外線吸収剤等も使用できる。例えば、特開昭47-10537号公報、同58-111942号公報、同58-212844号公報、同59-19945号公報、同59-46646号公報、同59-109055号公報、同63-53544号公報、特公昭36-10466号公報、同42-26187号公報、同48-30492号公報、同48-31255号公報、同48-41572号公報、同48-54965号公報、同50-10726号公報、米国特許第2,719,086号明細書、同3,707,375号明細書、同3,754,919号明細書、同4,220,711号明細書等に記載されている。

【0082】蛍光増白剤も紫外線吸収剤として使用でき、例えば、クマリン系蛍光増白剤等が挙げられる。具体的には、特公昭45-4699号公報、同54-5324号公報等に記載されている。

【0083】上記酸化防止剤としては、ヨーロッパ公開特許第223739号公報、同309401号公報、同309402号公報、同310551号公報、同第310552号公報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-48535号公報、同60-107384号公報、同60-107383号公報、同60-125470号公報、同60-125471号公報、同60-125472号公報、同60-287485号公報、同60-287486号公報、同60-287487号公報、同60-287488号公報、同61-160287号公報、同61-185483号公報、同61-211079号公報、同62-146678号公報、同62-146680号公報、同62-146679号公報、同62-282885号公報、同62-262047号公報、同63-051174号公報、同63-89877号公報、同63-88380号公報、同66-88381号公報、同63-113536号公報、

【0084】同63-163351号公報、同63-203372号公報、同63-224989号公報、同63-251282号公報、同63-267594号公報、同63-182484号公報、特開平1-239282号公報、特開平2-262654号公報、同2-71262号公報、同3-121449号公報、同4-2

91685号公報、同4-291684号公報、同5-61166号公報、同5-119449号公報、同5-188687号公報、同5-188686号公報、同5-110490号公報、同5-1108437号公報、同5-170361号公報、特公昭48-43295号公報、同48-33212号公報、米国特許第4814262号明細書、同第4980275号明細書等に記載のものが挙げられる。

【0085】具体的には、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、シクロヘキサン酸ニッケル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2-メチル-4-メトキシジフェニルアミン、1-メチル-2-フェニルインドール等が挙げられる。

【0086】上記褪色防止剤は、単独でも2種以上を併用してもよい。この褪色防止剤は、水溶性化、分散、エマルジョン化してもよく、マイクロカプセル中に含ませることもできる。上記褪色防止剤の添加量としては、色材受容層用塗布液の0.01~10質量%が好ましい。

【0087】また、無機顔料微粒子の分散性を高める目的で、各種無機塩類、pH調整剤として酸やアルカリ等を含んでいてもよい。さらに、塗布適性や表面品質を高める目的で各種の界面活性剤を、表面の摩擦帯電や剥離帯電を抑制する目的で、イオン導電性を持つ界面活性剤や電子導電性を持つ金属酸化物微粒子を、表面の摩擦特性を低減する目的で各種のマット剤を含むのが好ましい。

【0088】上記マット剤としては、粒系3 μ m~30 μ mのマット剤が好ましく、粒径10 μ m~30 μ mであることがさらに好ましい。上記マット剤は、従来公知のものを使用できる。マット剤は写真技術分野でよく知られており、親水性有機コロイドバインダー中に分散可能な無機または有機材料の不連続固体粒子であると定義できる。無機のマット剤の例としては酸化物(例えば二酸化珪素、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等)、アルカリ土類金属塩(例えば硫酸塩や炭酸塩であって、具体的には硫酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム等)、画像を形成しないハロゲン化銀粒子(塩化銀や臭化銀等でさらにハロゲン成分として沃素原子がわずかながら加わってもよい)やガラス等が挙げられる。

【0089】上述の無機マット剤の他に、例えば西独特許2,529,321号明細書、英国特許第760,775号明細書、同1,260,772号明細書、米国特

許第1,201,905号明細書、同2,192,241号明細書、同3,053,662号明細書、同3,062,649号明細書、同3,257,206号明細書、同3,322,555号明細書、同3,353,958号明細書、同3,370,951号明細書、同3,411,907号明細書、同3,437,484号明細書、同3,523,022号明細書、同3,615,554号明細書、同3,635,714号明細書、同3,769,020号明細書、同4,021,245号明細書、同4,029,504号明細書等に記載されている無機マット剤を用いることもできる。

【0090】また、上記マット剤は有機マット剤でもよく、該有機のマット剤の例としては澱粉、セルロースエステル(例えば、セルロースアセテートプロピオネート等)、セルロースエーテル(例えばエチルセルロース等)、合成樹脂等が挙げられる。該合成樹脂としては、水に不溶または難溶性の合成ポリマーを用いることがで基、例えばアルキル(メタ)アクリレート、アルコキシアルキル(メタ)アクリレート、グリシシリル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、ビニルエステル(例えば酢酸ビニル)、アクリロニトリル、オレフィン(例えばエチレン等)、スチレン、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド縮合物などの単独もしくは組合せ、またはこれらとアクリル酸、メタクリル酸、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、スルホアルキル(メタ)アクリレート、スチレンスルホン酸等の組合せを単量体成分とするポリマーを用いることができる。

【0091】さらに、有機マット剤としては、エポキシ樹脂、ナイロン、ポリカーボネート、フェノール樹脂、ポリビニルカルバゾール、ポリ塩化ビニリデン等も用いることができる。このほかにも英国特許第1,055,713号明細書、米国特許第1,939,213号明細書、同2,221,873号明細書、同2,268,662号明細書、同2,322,037号明細書、同2,376,005号明細書、同2,391,181号明細書、同2,701,245号明細書、同2,992,101号明細書、同3,079,257号明細書、同3,262,782号明細書、同3,443,946号明細書、同3,516,832号明細書、同3,539,344号明細書、同3,591,379号明細書、同3,754,924号明細書、同3,767,448号明細書、特開昭49-106821号公報、同57-14835号公報等に記載されている有機マット剤を用いることができる。

【0092】上記有機マット剤としては、ポリスチレンビーズ(モリテックス社製)、ナイロンビーズ(モリテックス社製)、AS樹脂ビーズ(モリテックス社製)、エポキシ樹脂ビーズ(モリテックス社製)、ポリカーボネート樹脂(モリテックス社製)等を好適に使用でき

る。

【0093】また、上記マツト剤としてはアルカリ可溶性マツト剤も好適に使用できる。該アルカリ可溶性マツト剤としては、特開昭53-7231号公報、同58-66937号公報、同60-8894号公報に記載のメタアクリル酸アルキル／メタアクリル酸共重合体等のアルカリ可溶マツト剤、特開昭58-166341号公報に記載のアニオン性基を有するアルカリ可溶性ポリマーを用いることもできる。

【0094】上述のマツト剤は2種以上を併用してもよく、マツト剤を併用した例としては、特開昭58-145935号公報に記載のモース硬度の異なる2種以上の微粒子粉末の併用、特開昭59-149356号公報に記載の平均粒径の異なる2種以上の球形マツト剤の併用、色材受容層にシリカの様な不定形のマツト剤とバック層にポリメチルメタクリレートの様な球形のマツト剤との併用などが挙げられる。

【0095】本発明における色材受容層やその他の層には、塗布助剤、帯電防止、スベリ性改良、乳化分散、接着防止および写真特性改良（例えば現像促進、硬調化、増感）など種々の目的で種々の界面活性剤を含んでもよい。該界面活性剤としては、例えば、サポニン（ステロイド系）、アルキレンオキサイド誘導体（例えばポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール／ポリプロピレングリコール縮合物、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類またはポリエチレングリコールアルキルアリールエーテル類、ポリエチレングリコールエステル類、ポリエチレングリコールソルビタンエステル類、ポリアルキレングリコールアルキルアミンまたはアミド類、シリコンのポリエチレンオキサイド付加物類）、グリシドール誘導体（例えばアルケニルコハク酸ポリグリセリド、アルキルフェノールポリグリセリド）、多価アルコールの脂肪酸エステル類、等のアルキルエステル類などの非イオン性界面活性剤；アルキルカルボン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル類、アルキルリン酸エステル類、N-アシル-N-アルキルタウリン酸、スルホコハク酸エステル類、エスホアルキルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエイコサン酸エステル類などのようなカルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等の酸性基を含むアニオン界面活性剤；

【0096】アミノ酸類、アミノアルキルスルホン酸類、アミノアルキル硫酸またはリン酸エステル類、アルキルペタイン類、アミンオキンド類などの両性界面活性剤；アルキルアミン塩類、脂肪酸あるいは芳香族第4級アンモニウム塩類、ピリジニウム、イミダゾリウムなどの複素環第4級アンモニウム塩類および脂肪酸もしくは複素環を含むホスホニウムもしくはスルホニウム塩類な

どのカチオン界面活性剤を用いることができる。

【0097】また、上記色材受容層にはスベリ剤を加えてもよい。該スベリ剤としては、高級アルキル硫酸ナトリウム、高級脂肪酸高級アルコールエステル、カーボワックス、高級アルキルリン酸エステル、シリコン系化合物などが挙げられる。特に米国特許第2,882,157号明細書、同第3,121,060号明細書、同第3,850,640号明細書、特開昭51-141623号公報などに記載の化合物は単用または2種以上併用しても特に有効である。

【0098】またフランス特許第2,180,465号明細書、英国特許第955,061号明細書、同1,143,118号明細書、同1,270,578号明細書、同1,320,564号明細書、同1,320,757号明細書、特開昭49-5017号公報、同51-141623号公報、同54-159221号公報、同56-81841号公報、リサーチ・ディスクロージャ（Research Disclosure）13969号、米国特許第1,263,722号明細書、同2,588,765号明細書、同2,739,891号明細書、同3,018,178号明細書、同3,042,522号明細書、同3,080,317号明細書、同3,082,087号明細書、同3,121,060号明細書、同3,222,178号明細書、同3,295,979号明細書、同3,489,567号明細書、同3,516,832号明細書、同3,658,573号明細書、同3,679,411号明細書、同3,870,521号明細書等に記載のものをを用いることができる。上記スベリ剤の塗布量は、約5～200mg/m²が適当である。

【0099】本発明のインクジェット記録用シートの各層には耐接着性の改良、膜強度の改良、カールバランスの改良などの目的でシリカ、特にコロイド状シリカを含有させてもよい。

【0100】《インクジェット記録用シートの作製方法》次に、色材受容層の形成方法について述べる。本発明における色材受容層は、上記気相法シリカと本発明に係る上記重合体（a）若しくは分散剤とを含む分散物に、上記ポリビニルアルコールとノニオン若しくは両性界面活性剤と上記高沸点有機溶剤とを含むpHが7以下の溶液を添加して得られる第1の塗布液（色材受容層用塗布液）を塗布し、（1）該塗布と同時に、（2）前記塗布によって形成される塗布層の乾燥途中であって、該塗布層が減率乾燥速度を示す前に、又は（3）前記塗布層を乾燥して塗膜を形成した後、のいずれかに、前記塗布層に、本発明に係る重合体（a）若しくは上記有機媒染剤を含む第2の塗布液をを付与し、前記塗布層を硬化および乾燥させて形成される多孔質構造を有する。第2の塗布液には、前記架橋剤と上記ノニオン系界面活性剤とを含ませ、pHが8.5以上に調整することが好まし

い。本発明に係る重合体 (a) は、少なくとも第 1 の塗布液に分散剤として、あるいは第 2 の塗布液に有機媒染剤として、いずれかに含まれていることで効果を発揮する。

【0101】上記のように、本発明においては、架橋剤と共に媒染剤を同時塗布することにより、色材受容層の耐水性を向上させることができる。即ち、上記媒染剤を色材受容層用の塗布液に添加すると、該媒染剤はカチオン性であるので、表面にアニオン電荷を持つ気相法シリカとの共存下では凝集を生ずる場合があるが、媒染剤を含む第 2 の塗布液と色材受容層用塗布液とをそれぞれを独立に調製し、個々に塗布する方法を採用すれば、無機顔料微粒子の凝集を考慮する必要がなく、媒染剤の選択範囲が広がる。

【0102】本発明において、気相法シリカと、本発明に係る重合体 (a) と、PVA と、ノニオン若しくは両性界面活性剤と、高沸点有機溶剤とを含む第 1 の塗布液 (色材受容層用塗布液) は、例えば、以下のようにして調製できる。即ち、気相法シリカを水中に添加して、本発明に係る重合体 (a) を更に添加して、高圧ホモジナイザー、サンドミル等で分散した後、ポリビニルアルコール水溶液 (例えば、気相法シリカの 1/3 程度の質量の PVA となるように) を加え、さらにノニオン若しくは両性界面活性剤、高沸点有機溶剤を添加し、攪拌することで調製することができる。得られた塗布液は均一ゾルであり、これの下記塗布方法で支持体上に塗布形成することにより、三次元網目構造を有する多孔質性の色材受容層を形成することができる。

【0103】本発明において第 1 の塗布液は、pH が 7 以下、好ましくは 6.5 以下、更に好ましくは 6.0 以下であることが必要である。第 1 の塗布液の pH が 7 より大きいと、画像の印画濃度、鮮鋭性、光沢感が低下してしまう。第 1 の塗布液の pH は、カチオン性樹脂の種類や添加量を適宜選定することで 7 以下に調整することができる。また、無機の酸やアルカリを添加して調整してもよい。上記第 1 の塗布液 (色材受容層用塗布液) には、必要に応じて、更に、pH 調整剤、帯電防止剤等を添加することもできる。

【0104】第 1 の塗布液 (色材受容層用塗布液) の塗布は、例えば、エクストルージョンダイコータ、エアードクターコータ、ブレードコータ、ロッドコータ、ナイフコータ、スクイズコータ、リバースロールコータ、バーコータ等の公知の塗布方法によりおこなうことができる。

【0105】第 1 の塗布液を塗布した後、該塗布層に第 2 の塗布液が塗布されるが、第 2 の塗布液 (架橋剤溶液) は、塗布後の塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に付与してもよい。即ち、第 1 の塗布液の塗布後、この塗布層が恒率乾燥速度を示す間に架橋剤、媒染剤およびノニオン系界面活性剤とを導入することで好適に製

造される。第 2 の塗布液は、pH が 8.5 以上、好ましくは 9.0 以上、更に好ましくは 9.2 以上であることが必要である。第 2 の塗布液の pH が 8.5 未満であると色材受容層のひび割れが発生する。

【0106】ここで、「塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前」とは、通常、色材受容層塗布液の塗布直後から数分間を指し、この間においては、塗布された塗布層中の溶剤の含有量が時間に比例して減少する現象である恒率乾燥速度を示す。該恒率乾燥速度を示す時間については、化学工学便覧 (p. 707~712、丸善 (株) 発行、昭和 55 年 10 月 25 日) に記載されている。

【0107】上記の通り、第 1 の塗布液 (色材受容層塗布液) の塗布後、その塗布層が減率乾燥速度を示すようになるまで乾燥されるが、該乾燥は一般に 50~180℃で 0.5~10 分間 (好ましくは、0.5~5 分間) おこなわれる。この乾燥時間としては、当然塗布量により異なるが上記範囲が適当である。

【0108】上記塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に第 2 の塗布液を付与する方法としては、(1) 架橋剤溶液を塗布層上に更に塗布する方法、(2) スプレー等の方法によって噴霧する方法、(3) 第 2 の塗布液 (架橋剤溶液) 中に、該塗布層が形成された支持体を浸漬する方法、等が挙げられる。

【0109】上記方法 (1) において、第 2 の塗布液 (架橋剤溶液) を塗布する方法としては、例えば、カーテンフローコータ、エクストルージョンダイコータ、エアードクターコーター、ブレードコータ、ロッドコータ、ナイフコータ、スクイズコータ、リバースロールコータ、バーコータ等の公知の塗布方法を利用することができる。しかし、エクストルージョンダイコータ、カーテンフローコータ、バーコータ等のように、既に形成されている塗布層にコータが直接接触しない方法を利用することが好ましい。

【0110】色材受容層に付与する、第 2 の塗布液 (架橋剤溶液) の塗布量としては、架橋剤換算で 0.01~10 g/m² が一般的であり、0.05~5 g/m² が好ましい。

【0111】架橋剤溶液の塗布後は、一般に 40~180℃で 0.5~30 分間加熱され、乾燥および硬化がおこなわれる。中でも、40~150℃で 1~20 分間加熱することが好ましい。例えば、上記架橋剤溶液中に含有するホウ素化合物として硼砂や硼酸を使用する場合には、60~100℃での加熱を 0.5~15 分間おこなうことが好ましい。

【0112】また、上記第 2 の塗布液 (架橋剤溶液) は、第 1 の塗布液 (色材受容層用塗布液) を塗布すると同時に付与してもよい。この場合、色材受容層塗布液および架橋剤溶液を、該色材受容層塗布液が支持体と接触するようにして支持体上に同時塗布 (重層塗布) し、そ

の後乾燥硬化させることにより色材受容層を形成することができる。

【0113】上記同時塗布（重層塗布）は、例えば、エクストルージョンダイコータ、カーテンフローコータを用いた塗布方法によりおこなうことができる。同時塗布の後、形成された塗布層は乾燥されるが、この場合の乾燥は、一般に塗布層を40～150℃で0.5～10分間加熱することによりおこなわれ、好ましくは、40～100℃で0.5～5分間加熱することによりおこなわれる。例えば、架橋剤溶液に含有する架橋剤として硼砂

や硼酸を使用する場合は、60～100℃で5～20分間加熱することが好ましい。

【0114】上記同時塗布（重層塗布）を、例えば、エクストルージョンダイコータによりおこなった場合、同時に吐出される二種の塗布液は、エクストルージョンダイコータの吐出口付近で、即ち、支持体上に移る前に重層形成され、その状態で支持体上に重層塗布される。塗布前に重層された二層の塗布液は、支持体に移る際、既に二液の界面で架橋反応を生じ易いことから、エクストルージョンダイコータの吐出口付近では、吐出される二液が混合して増粘し易くなり、塗布操作に支障を来す場合がある。従って、上記のように同時塗布する際は、色材受容層塗布液および架橋剤と媒染剤とを含有する架橋剤溶液の塗布と共に、更に架橋剤と反応しない材料からなるバリアー層液（中間層液）を上記二液間に介在させて同時三重層塗布することが好ましい。

【0115】上記バリアー層液は、ホウ素化合物と反応せず液膜を形成できるものであれば、特に制限なく選択できる。例えば、ホウ素化合物と反応しない水溶性樹脂を微量含む水溶液や、水等を挙げることができる。上記水溶性樹脂は、増粘剤等の目的で、塗布性を考慮して使用されるもので、例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ゼラチン等のポリマーが挙げられる。尚、バリアー層液には、上記媒染剤を含有させることもできる。

【0116】また、各工程における溶媒として水、有機溶媒、またはこれらの混合溶媒を用いることができる。この塗布に用いることができる有機溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、メトキシプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、酢酸エチル、トルエン等が挙げられる。

【0117】支持体上に色材受容層を形成した後、該色材受容層は、例えば、スーパーカレンダー、グロスカレンダー等を用い、加熱加圧下にロールニップ間を通してカレンダー処理を施すことにより、表面平滑性、光沢度、透明性および塗膜強度を向上させることが可能である。しかしながら、該カレンダー処理は、空隙率を低下させる

要因となることがあるため（即ち、インク吸収性が低下することがあるため）、空隙率の低下が少ない条件を設定しておこなう必要がある。

【0118】カレンダー処理をおこなう場合のロール温度としては、30～150℃が好ましく、40～100℃がより好ましい。また、カレンダー処理時のロール間の線圧としては、50～400kg/cmが好ましく、100～200kg/cmがより好ましい。

【0119】上記色材受容層の層厚としては、インクジェット記録の場合では、液滴を全て吸収するだけの吸収容量をもつ必要があるため、層中の空隙率との関連で決定する必要がある。例えば、インク量が8nL/mm²で、空隙率が60%の場合であれば、層厚が約15μm以上の膜が必要となる。この点を考慮すると、インクジェット記録の場合には、色材受容層の層厚としては、10～50μmが好ましい。

【0120】また、色材受容層の細孔径は、メジアン径で0.005～0.030μmが好ましく、0.01～0.025μmがより好ましい。上記空隙率および細孔メジアン径は、水銀ポロシメーター（商品名：ボアサイザー9320-PC2、（株）島津製作所製）を用いて測定することができる。

【0121】また、色材受容層は、透明性に優れていることが好ましいが、その目安としては、色材受容層を透明フィルム支持体上に形成したときのヘイズ値が、30%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましい。上記ヘイズ値は、ヘイズメーター（HGM-2DP：スガ試験機（株））を用いて測定することができる。

【0122】〈支持体〉上記支持体としては、プラスチック等の透明材料よりなる透明支持体、紙等の不透明材料からなる不透明支持体のいずれをも使用できる。色材受容層の透明性を生かす上では、透明支持体または高光沢性の不透明支持体を用いることが好ましい。

【0123】上記透明支持体に使用可能な材料としては、透明性で、OHPやバックライトディスプレイで使用する時の輻射熱に耐え得る性質を有する材料が好ましい。該材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル類；ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等を挙げることができる。中でも、ポリエステル類が好ましく、ポリエチレンテレフタレートは特に好ましい。上記透明支持体の厚みとしては、特に制限はないが、取り扱い性の点で、50～200μmが好ましい。

【0124】高光沢性の不透明支持体としては、色材受容層の設けられる側の表面が40%以上の光沢度を有するものが好ましい。上記光沢度は、JIS P-8142（紙および板紙の75度鏡面光沢度試験方法）に記載の方法に従って求められる値である。具体的には、下記

支持体が挙げられる。

【0125】例えば、アート紙、コート紙、キャストコート紙、銀塩写真用支持体等に使用されるバライタ紙等の高光沢性の紙支持体；ポリエチレンテレフタレート

(PET)等のポリエステル類、ニトロセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル類、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等のプラスチックフィルムに白色顔料等を含有させて不透明にした（表面カレンダー処理が施されていてもよい。）高光沢性のフィルム；或いは、上記各種紙支持体、上記透明支持体若しくは白色顔料等を含有する高光沢性のフィルムの表面に、白色顔料を含有若しくは含有しないポリオレフィンの被覆層が設けられた支持体が挙げられる。更に、白色顔料含有発泡ポリエステルフィルム（例えば、ポリオレフィン微粒子を含有させ、延伸により空隙を形成した発泡PET）も好適に挙げることができる。

【0126】上記不透明支持体の厚みについても特に制限はないが、取り扱い性の点で、50～300 μ mが好ましい。

【0127】また、上記支持体には、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、紫外線照射処理等を施したものを使用してもよい。

【0128】次に、上記紙支持体に用いられる原紙について詳述する。上記原紙としては、木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプ、あるいはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を用いて抄紙される。上記木材パルプとしては、LBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが、短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。但し、LBSPおよび／またはLDPの比率としては、10質量%以上、70質量%以下が好ましい。

【0129】上記パルプは、不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸パルプ）が好ましく用いられ、漂白処理をおこなって白色度を向上させたパルプも有用である。

【0130】原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することができる。

【0131】抄紙に使用するパルプの濾水度としては、CSFの規定で200～500mlが好ましく、また、叩解後の繊維長が、JIS P-8207に規定される24メッシュ残分質量%と42メッシュ算分の質量%と

の和が30～70%が好ましい。なお、4メッシュ残分の質量%は20質量%以下であることが好ましい。

【0132】原紙の坪量としては、30～250gが好ましく、特に50～200gが好ましい。原紙の厚さとしては、40～250 μ mが好ましい。原紙は、抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与えることもできる。原紙密度は0.7～1.2g/m²（JIS P-8118）が一般的である。更に、原紙剛度としては、JIS P-8143に規定される条件で20～200gが好ましい。

【0133】原紙表面には表面サイズ剤を塗布してもよく、表面サイズ剤としては、上記原紙中添加できるサイズと同様のサイズ剤を使用できる。原紙のpHは、JIS P-8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、5～9であることが好ましい。

【0134】原紙表面および裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン（LDPE）および／または高密度のポリエチレン（HDPE）であるが、他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することができる。

【0135】特に、色材受容層を形成する側のポリエチレン層は、写真用印画紙で広くおこなわれているように、ルチルまたはアナターゼ型の酸化チタンをポリエチレン中に添加し、不透明度および白色度を改良したものが好ましい。ここで、酸化チタン含有量としては、ポリエチレンに対して、概ね3～20質量%が好ましく、4～13質量%がより好ましい。

【0136】ポリエチレン被覆紙は、光沢紙として用いることも、また、ポリエチレンを原紙表面上に熔融押し出してコーティングする際に、いわゆる型付け処理をおこなって通常の写真印画紙で得られるようなマット面や絹目面を形成したのも使用できる。

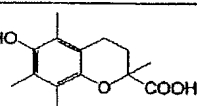
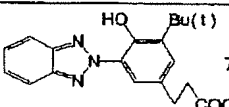
【0137】

【実施例】【合成例1】ポリアリルアミン（重量平均分子量 約5000）の20%水溶液57.0部に酪酸1.8部を加え、室温（25℃）、5時間の条件で攪拌し、水を添加して濃度調整することで重合体1の10%水溶液を得た。

【0138】【合成例2～7】合成例1における、酪酸1.8部を、下記表1に示す化合物および添加量に変更し、反応条件を表1に示す条件に変更した以外は合成例1と同様に反応させ、水で濃度調整をすることで重合体2～7の10%水溶液を得た。

【0139】

【表1】

合成例	重合体	使用する有機酸	
合成例2	重合体2	ベンゼンスルホン酸	3.2部
合成例3	重合体3	桂皮酸	3.0部
合成例4	重合体4	ソルビン酸	2.2部
		水	8.8部
合成例5	重合体5	ソルビン酸	5.8部
		水	22.4部
合成例6	重合体6		5.0部
		水	20.0部
合成例7	重合体7		7.7部

【0140】[合成例8] 合成例4における、ポリアリルアミン（重量平均分子量 約5000）の20%水溶液57.0部を、ポリアリルアミン（重量平均分子量 約10000）の10%水溶液114.0部に変更した*

10

* 以外は、合成例4と同様に処理および濃度調整することで重合体8の10%水溶液を得た。

【0141】[合成例9] 合成例4における、ポリアリルアミン（重量平均分子量 約5000）の20%水溶液57.0部を、ポリビニルアミン（重量平均分子量約70000）の12%水溶液71.8部に変更した以外は、合成例4と同様に処理および濃度調整することで重合体9の10%水溶液を得た。

【0142】[合成例10] ポリアリルアミン（分子量 約10000）の10質量%水溶液570部に10mol/l塩酸水溶液を50部を加え、室温で3時間攪拌し、水を添加して濃度調整することでポリアリルアミン部分塩酸塩（重合体10）の10質量%水溶液を得た。

[合成例11~18] 合成例10におけるポリアリルアミン570部、10mol/l塩酸50部を表2に示す化合物および添加量に変更した以外は合成例10と同様に反応させ、水で濃度調整をすることで重合体11~18の10%水溶液を得た。

【0143】

【表2】

	重合体	使用するポリアミン	使用する酸	
合成例10	重合体10	ポリアリルアミン(MW=10000)	10mol/l塩酸	50部
合成例11	重合体11	ポリアリルアミン(MW=10000)	10mol/l塩酸	75部
合成例12	重合体12	ポリアリルアミン(MW=5000)	10mol/l塩酸	50部
合成例13	重合体13	ポリアリルアミン(MW=10000)	10mol/l硝酸	50部
合成例14	重合体14	ポリアリルアミン(MW=10000)	酢酸	30部
合成例15	重合体15	ポリアリルアミン(MW=10000)	メタンスルホン酸	48部
合成例16	重合体16	ポリビニルアミン(MW=10000)	10mol/l塩酸	50部
合成例17	重合体17	ポリアリルアミン(MW=10000)	10mol/l塩酸	100部
合成例18	重合体18	ポリビニルアミン(MW=10000)	10mol/l塩酸	100部

* 本発明に係る重合体

【0144】[実施例1]

—支持体の作製—

LBKP100部からなる木材パルプを、ダブルディスクリファイナーによってカナディアンフリーネス300mlまで叩解し、エポキシ化ベヘン酸アミド0.5部、アニオンポリアクリルアミド1.0部、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン0.1部、カチオンポリアクリルアミド0.5部を、いずれもパルプに対する絶対質量比で添加し、長網抄紙機によって坪量170g/m²の原紙を抄造した。

【0145】上記原子の表面サイズを調整するため、ポリビニルアルコール4%水溶液に蛍光増白剤(Whitex BB、住友化学工業(株)製)を、0.04%添加し、絶対質量換算で0.5g/m²となるように上記

50

原子に含浸させ、乾燥した後、キャレンダー処理を施して密度1.05に調整された基体を得た。

【0146】得られた基紙のワイヤー面(裏面)側にコロナ放電処理をおこなった後、溶融押し出し機を用いて高密度ポリエチレンを、厚さ19μmとなるようにコーティングし、マット面からなる樹脂層を形成した(以下、樹脂層面を「裏面」という場合がある)。この裏面側の樹脂層にコロナ放電処理を施した後、帯電防止剤として、酸化アルミニウム(アルミナゾル100、日産化学工業(株)製)と二酸化ケイ素(スノーテックスO、日産化学工業(株)製)とを1:2の比(質量比)で水に分散させた分散液を、乾燥後の質量が0.2g/m²となるように塗布した。

【0147】また、原紙のフェルト面(表面)側にコロ

ナ放電処理を施した後、アナターゼ型二酸化チタン10質量%、微量の群青、および蛍光増白剤0.01質量%（対ポリエチレン）を含有したMFR（メルトフローレート）が3.8の低密度ポリエチレンを、溶融押し出し機を用いて、厚さ29 μ mとなるように溶融押し出しし、光沢面からなる熱可塑性樹脂層を上記基紙上に形成して（以下、この面を「表面」と呼ぶ場合がある。）、これを支持体とした。

【0148】—色材受容層塗布液の調製—

＜色材受容層塗布液の組成＞

- | | |
|-----------------------------------|-------|
| (1) シリカ微粒子（無機顔料微粒子） | 9.9部 |
| （平均一次粒子径7nm；アエロジル300、日本アエロジル（株）製） | |
| (2) イオン交換水 | 73.1部 |
| (3) ポリビニルアルコール9%水溶液（水溶性樹脂） | 31.6部 |
| （PVA420、（株）クラレ製、鹸化度81.8%、重合度2000） | |

【0150】—本発明のインクジェット記録用シートを作製—

つぎに、上記から得られた色材受容層塗布液を、上記支持体にエクストルージョンダイコータを用いて200ml/m²の塗布量で塗布し（塗布工程）、熱風乾燥機にて80℃（風速3～8m/sec）で塗布層の固形分濃度が20%になるまで乾燥させた。塗布層は、この期間恒率乾燥速度を示した。その直後、下記組成の塗布液 ※

＜重合体および架橋剤含有溶液の組成＞

- | | |
|--------------------------|-------|
| (1) 硼酸（架橋剤） | 1.8部 |
| (2) 界面活性剤10%水溶液 | 2.4部 |
| （F114 大日本インキ化学工業（株）製） | |
| (3) イオン交換水 | 85.8部 |
| (4) 合成例1に示した重合体1（10%水溶液） | 30.0部 |
| （本発明における重合体（a）） | |

【0152】—評価方法—

（1-1）インク吸収速度

インクジェットプリンター（PM-800C、セイコーエプソン（株）製）を用いて、インクジェット記録用シートに、Y（黄）、M（マゼンタ）、C（シアン）、K（黒）、B（青）、G（緑）およびR（赤）のベタ画像を印画し、その直後（約10秒後）、該画像上に紙を接触押圧し、インクの紙への転写の有無を下記の基準に従って評価した。

〔基準〕

AA：紙上へのインクの転写は全く認められなかった。インク吸収速度が良好な事を示す。

CC：紙上へのインクの一部転写が認められた。

【0153】（1-2）ひび割れの発生

インクジェット記録用シートの表面に発生したひび割れの有無、およびその大きさを目視で観察し、下記の基準に従って評価した。

〔基準〕

AA：表面にひび割れは全く認められなかった。

BB：1～2mmの長さのひび割れが認められた。

* 下記組成中の（1）シリカ微粒子および（2）イオン交換水を混合し、高速回転式コロイドミル（クレアミックス、エム・テック（株）製）を用いて、1000rpmの条件で20分間分散させた後、下記（3）ポリビニルアルコール9%水溶液を加え、さらに上記と同一の条件で分散をおこない、色材受容層塗布液を調製した。シリカ微粒子と水溶性樹脂との質量比（PB比）は、3.5：1であった。

【0149】

※（重合体および架橋剤含有溶液）に30秒間浸漬して、上記塗布層上に20g/m²を付着させ（重合体および架橋剤含有溶液を付与する工程）、その後、さらに80℃下で10分間乾燥させた（乾燥工程）。これにより、乾燥膜厚32 μ mの色材受容層を支持体上に形成し、本発明のインクジェット記録用シートを作製した。

【0151】

CC：3mm以上の長さのひび割れが認められた。

【0154】（1-3）耐水性

上記（1-1）と同じプリンタを用いて、インクジェット記録用シート上に同じ印画パターンを形成させ、3時間放置した後、水中に1分間浸して、インクの水中への流出程度を目視で観察し、下記の基準に従って評価した。

〔基準〕

AA：染料の流出が全く認められなかった。

40 BB：染料の流出した部分が認められ、色濃度が低下した。

CC：染料がほぼ完全に水中に流出してしまった。

【0155】（1-4）経時ニジミ

上記（1-1）と同じプリンタを用いて、インクジェット記録用シート上にマゼンタインクとブラックインクとを隣り合わせにした格子状の線状パターン（線幅0.28mm）を印画し、Xライト310TR（Xライト社製）によってビジュアル濃度を測定した。さらに、印画後3時間放置した後、40℃、相対湿度90%の恒温恒湿槽に1日保管し、再度ビジュアル濃度を測定してその

濃度差 (ΔOD) を算出した。該濃度差 (ΔOD) の値が小さいほど経時ニジミの発生は抑制されている。

【0156】(1-5) 耐光性

上記(1-1)と同じプリンタを用いて、インクジェット記録用シート上にY(黄)、M(マゼンタ)、C(シアン)およびK(黒)のベタ画像を印画し、Xライト310TR(Xライト社製)によって各色のビジュアル濃度を測定した。その後、印画した画像に対して365nm以下の波長領域の紫外線をカットするフィルムを通して、Xenon weatherometer Ci 65A(ATLAS社製)を用いて、25℃、相対湿度32%の環境条件下で3.8時間ランプを点灯し、その後、ランプを消した状態で、20℃、相対湿度91%の環境条件下に1時間放置するサイクルを11日間おこなった。その後、再度各色のビジュアル濃度を測定して各色の褪色を褪色率(試験前後での濃度変化率)を算出して評価した。

【0157】(1-6) 耐ガス性

上記(1-1)と同じプリンタを用いて、インクジェット記録用シート上にY(黄)、M(マゼンタ)、C(シアン)およびK(黒)のベタ画像を印画し、Xライト310TR(Xライト社製)によって各色のビジュアル濃度を測定した。印画後オゾン濃度3ppm雰囲気下で8*

<重合体および架橋剤含有溶液の組成>

- | | |
|-----------------------|---------|
| (1) 硼酸(架橋剤) | 1. 8部 |
| (2) 界面活性剤10%水溶液 | 2. 4部 |
| (F114 大日本インキ化学工業(株)製) | |
| (3) イオン交換水 | 107. 2部 |

【0164】 これらを実験した結果を表3に示す。 ※【表3】

【0165】 ※30

	インク吸収	ひび割れ	耐水性	経時ニジミ	耐光性(%) マゼンタ	耐ガス性(%) シアン
実施例1	AA	AA	AA	0.18	77	43
実施例2	AA	AA	AA	0.17	75	46
実施例3	AA	AA	AA	0.12	76	66
実施例4	AA	AA	AA	0.12	75	71
実施例5	AA	AA	AA	0.13	74	72
実施例6	AA	AA	AA	0.12	70	78
実施例7	AA	AA	AA	0.18	85	47
実施例8	AA	AA	AA	0.10	72	69
実施例9	AA	AA	AA	0.15	71	69
比較例1	AA	AA	AA	0.26	75	45
比較例2	AA	AA	AA	0.54	74	49
比較例3	AA	AA	AA	0.82	66	27

耐光性: Y, C, Kの褪色率は全て85%以上

耐ガス性: Y, M, Kの褪色率は全て90%以上

【0166】 表3から、本発明における重合体(a)を媒染剤として用いた場合には、インク吸収性、ひび割れ、耐水性など基本性能は維持したままで経時ニジミや耐

* 時間経時させた後、再度濃度を測定し、その濃度の残存率を算出して評価した。残存率が高いほど耐ガス性に優れている。

【0158】 これらを実験した結果を表3に示す。

【0159】 [実施例2~9] 実施例1における重合体1を、それぞれ重合体2~9に変更した以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録用シートを作製し、同様に評価した。

【0160】 [比較例1] 実施例1における重合体1をポリアリルアミン(重量平均分子量 約5000)の10%溶液に変更した以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録用シートを作製し、同様に評価した。

【0161】 [比較例2] 実施例1における重合体1をポリアリルアミン塩酸塩(重量平均分子量 約10000)の10%溶液に変更した以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録用シートを作製し、同様に評価した。

【0162】 [比較例3] 実施例1における重合体および架橋剤含有溶液の組成を下記組成に変更した以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録用シートを作製し、同様に評価した。

【0163】

性を同時に満足することができることがわかった。また、重合体3~7を用いることで、それぞれ耐光性または耐ガス性を向上させることができた。

【0167】〔実施例10、比較例4〕

ー支持体の作製ー

L B K P 80部、N B K P 20部からなる木材パルプをダブルディスクリフアイナーによってカナディアンフリーネス430mlまで叩解して、カオリン10部、カチオン化でんぷん0.4部、ポリアクリルアミド0.2部、中性ロジンサイズ剤0.075部をいずれもパルプに対する絶乾質量比で添加し、長網抄紙機によって坪量80g/m²の原紙を抄造した。この基体に合成例4に示した重合体4の10%水溶液を乾燥後の塗布量が2g/m²となるように塗布して記録シートを得た。また比較例4として、上記塗布をおこなわずに基体をそのまま用いたものを評価に用いた。

【0168】（評価方法）

（2-1）画像濃度

インクジェットプリンター（PM-800C、セイコーエプソン（株）製）によって、インクジェット記録用シ*

＊ートにK（黒）のベタ画像を印字し、3時間放置後、該印字面の反射濃度をマクベス反射濃度計で測定した。

【0169】（2-2）耐水性

上記（2-1）と同じプリンタを用いてインクジェット記録用シート上に、Y（黄）、M（マゼンタ）、C（シアン）、K（黒）、B（青）、G（緑）およびR（赤）のベタ印字をし、3時間放置した後、水中に一分間浸して、インクの水中への流出程度を目視で観察し、下記の基準に従って評価した。

〔基準〕

AA：染料の流出が全く認められなかった。

BB：染料の流出した部分が認められ、色濃度が低下した。

CC：染料がほぼ完全に水中に流出してしまった。

【0170】これらを実評価した結果を表4に記す。

【0171】

【表4】

	実施例10	比較例4
媒染剤	合成例4に示した重合体4	無し
画像濃度	1.30	1.02
耐水性	AA	CC

【0172】表4から、支持体上に本発明における重合体（a）を直接塗布した場合には、媒染剤を用いない場合に比して画像濃度が高く、経時ニジミの発生も大幅に減少することがわかった。なお、実施例1～9における、支持体表面に無機顔料微粒子と水溶性樹脂とを含む色材受容層に本発明における重合体（a）とを含ませた場合と、実施例10における、支持体上に本発明に係る重合体を直接塗布した場合とを比較すると、実施例1～10におけるインクジェット記録用シートのほうが経時ニジミの発生を抑えることができた。

【0173】〔実施例11〕

ー支持体の作製ー

坪量186g/m²のアート紙（OK金藤；王子製紙（株）製）にコロナ放電処理を行った後、熔融押出機を用いて高密度ポリエチレンを厚さ19μmとなるようにコーティングし、マット面からなる樹脂層を形成した（以下、樹脂層面を「裏面」とする。）。この裏面の樹※40

〔色材受容層用塗布液Aの組成〕

- | | |
|---|-------|
| (1) 気相法シリカ微粒子（無機顔料微粒子） | 7.7部 |
| (Q S-30、（株）トクヤマ製；B E T法による比表面積：300m ² /g、平均一次粒子径7nm) | |
| (2) イオン交換水 | 68.8部 |
| (3) ポリジメチルジアリルアンモニウムクロライド | 3.85部 |
| (4) ポリビニルアルコール 8%水溶液 | 21.3部 |
| (P V A 124、（株）クラレ製、鹸化度98.5%、重合度2400) | |
| (5) ポリオキシエチレンラウリルエーテル 10%水溶液 | 1.0部 |
| (エマルゲン109P、花王（株）製) | |

※脂層にさらにコロナ放電処理を施し、その後帯電防止剤として酸化アルミニウム（アルミナゾル100、日産化学工業（株）製）と二酸化ケイ素（スノーテックスO、日産化学工業（株）製）とを1：2の比（質量比）で水に分散した分散液を、乾燥質量が0.2g/m²となるよう塗布した。

【0174】更に、樹脂層の設けられていない側のフェルト面（表面）側にコロナ放電処理を施した後、アナターゼ型二酸化チタン10%、微量の群青、および蛍光増白剤0.01%（対ポリエチレン）を含有する、M F R（メルトフロート）3.8の低密度ポリエチレンを、熔融押出機を用いて厚み24μmとなるように熔融押出し、高光沢な熱可塑性樹脂層を基紙の表面側に形成し（以下この高光沢面を「表面」と称する）、支持体とした。なお、支持体の表面は塗布液を塗布する前にコロナ放電処理を行った後、使用した。

【0175】

(6) ジエチレングリコールモノブチルエーテル

【0176】—インクジェット記録用シートの作製—
上記色材受容層用塗布液Aを、支持体の表面にエクスト
ルージョンダイコーターを用いて $200\text{ml}/\text{m}^2$ の塗
布量で塗布し、熱風乾燥機にて 80°C （風速 $3\sim 8\text{m}/\text{s}$ ）
で塗布層の固形分濃度が 20% になるまで乾燥
させた。塗布層はこの期間恒率乾燥速度を示した。その*

〔架橋剤溶液Aの組成〕

ホウ酸（架橋剤）

イオン交換水

前記重合体10 10%水溶液

ポリオキシエチレンラウリルエーテル

塩化アンモニウム

【0178】（実施例12～17、比較例5～9）実施
例11における重合体10を表5に示す重合体に変更し
た以外は、実施例11と同様にして実施例12～17、
比較例5～9のインクジェット記録用シートを作製し
た。その結果を表5に示す。

【0179】—評価方法—

（2-1）インク吸収速度

インクジェットプリンター（PM-900C、セイコー
エプソン（株）製）を用いて、インクジェット記録用シ
ートに、Y（黄）、M（マゼンタ）、C（シアン）、K
（黒）、B（青）、G（緑）およびR（赤）のベタ画像
を印画し、その直後（約10秒後）、該画像上に紙を接
触押圧し、インクの紙への転写の有無を下記の基準に従
って評価した。

〔基準〕

AA：紙上へのインクの転写は全く認められなかった。

インク吸収速度が良好な事を示す。

CC：紙上へのインクの一部転写が認められた。

【0180】（2-2）ひび割れの発生

インクジェット記録用シートの表面に発生したひび割れ
の有無、およびその大きさを目視で観察し、下記の基準
に従って評価した。

〔基準〕

AA：表面にひび割れは全く認められなかった。

BB：1～2mmの長さのひび割れが認められた。

CC：3mm以上の長さのひび割れが認められた。

【0181】（2-3）耐水性

上記（1-1）と同じプリンタを用いて、インクジェッ
ト記録用シート上に同じ印画パターンを形成させ、3時
間放置した後、水中に一分間浸して、インクの水中への
流出程度を目視で観察し、下記の基準に従って評価し
た。

〔基準〕

AA：染料の流出が全く認められなかった。

BB：染料の流出した部分が認められ、色濃度が低下し
た。

CC：染料がほぼ完全に水中に流出してしまった。

0. 6部

*直後、下記組成の架橋剤溶液Aに30秒間浸漬して該塗
布層上にその $20\text{g}/\text{m}^2$ を付着させ、さらに 80°C で
10分間乾燥させた。これより、乾燥膜厚 $32\mu\text{m}$ の色
材受容層が設けられた、実施例11のインクジェット記
録用シートを作製した。

【0177】

2. 5部

69. 5部

25部

2部

1部

【0182】（2-4）経時ニジミ

上記（1-1）と同じプリンタを用いて、インクジェッ
ト記録用シート上にマゼンタインクとブラックインクと
を隣り合わせにした格子状の線状パターン（線幅 0.2
 8mm ）を印画し、Xライト310TR（Xライト社
製）によってビジュアル濃度を測定した。さらに、印画
後3時間放置した後、 40°C 、相対湿度 90% の恒温恒
湿槽に1日保管し、再度ビジュアル濃度を測定してその
濃度差（ ΔOD ）を算出した。該濃度差（ ΔOD ）の値
が小さいほど経時ニジミの発生は抑制されている。

AA：経時ニジミが認められない

BB：若干の経時ニジミが認められたが実用上でやや問
題の発生するレベル

【0183】（2-5）耐光性

上記（1-1）と同じプリンタを用いて、インクジェッ
ト記録用シート上にY（黄）、M（マゼンタ）、C（シ
アン）およびK（黒）のベタ画像を印画し、Xライト3
10TR（Xライト社製）によって各色のビジュアル濃
度を測定した。その後、印画した画像に対して 365nm
以下の波長領域の紫外線をカットするフィルムを通し
て、Xenon weatherometer Ci
65A（ATLAS社製）を用いて、 25°C 、相対湿度
 32% の環境条件下で3.8時間ランプを点灯し、その
後、ランプを消した状態で、 20°C 、相対湿度 91% の
環境条件下に1時間放置するサイクルを1日間おこな
った。その後、再度各色のビジュアル濃度を測定して各
色の褪色を残留率（試験前後での濃度変化率）を算出
して評価した。

AA：褪色のレベルは小さく良好（残留率 70% 以上）

BB：褪色は認められたが実用上でやや問題が発生するレ
ベル（残留率 70% 以下）

【0184】（2-6）印画濃度

インクジェットプリンター（PM-900C、セイコー
エプソン（株）製）を用い、インクジェット記録用シ
ートにK（黒）のベタ画像を印画し、3時間放置後、該印
字面の反射濃度をXライト濃度計で測定した。

AA：濃度が高く、良好な画像が得られた

BB：やや濃度が低い、実用上でやや問題の発生するレベル

【0185】(2-7)黄色変色

4, 4'-メチレンビス-2, 6-(ジ-tertブチルフェノール) [BHT 2量体] の1%エタノール溶液を受像紙に一滴垂らし、光を遮断し、空気が循環できるような条件下で19時間経時させ、黄変(ΔOD

* y) を測定した。

AA：白色部にも黄変が認められなかった

BB：やや黄変が認められた

【0186】これら評価した結果を表5に示す。

【0187】

【表5】

	重合体	光沢度	ヒビ割れ	インク吸収速度	印画濃度	耐水性	経時ニジミ	耐光性	黄変
実施例11	重合体10	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
実施例12	重合体11	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
実施例13	重合体12	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
実施例14	重合体13	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
実施例15	重合体14	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
実施例16	重合体15	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
実施例17	重合体16	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
比較例5	ポリアリルアミン	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	BB
比較例6	ポリビニルアミン	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	BB
比較例7	重合体17	AA	AA	AA	AA	AA	BB	AA	AA
比較例8	重合体18	AA	AA	AA	AA	AA	BB	AA	AA
比較例9	なし	AA	AA	BB	AA	BB	CC	BB	AA

【0188】表5から、本発明に係る重合体を架橋剤溶液に添加した場合、経時ニジミおよび黄変着色の発生は認められず、さらに印画濃度に優れていた。また、インク吸収速度、記録シート表面のヒビ割れ、耐水性、耐光性いずれについても良好な結果が得られた。これに対し、未中和あるいは完全中和のポリアリルアミン、ポリ※

※ビニルアミンを用いた場合には経時ニジミと黄変着色の双方共に良好な結果が得られたものは無かった。

【0189】(実施例18)下記色材受容層塗布液(無機微粒子分散液)Bの組成に変更した以外は、実施例11と同様にして色材受容層塗布液を調製し、その評価を行った。

〔色材受容層用塗布液Bの組成〕

- (1) 気相法シリカ微粒子(無機顔料微粒子) 7.7部
(QS-30、(株)トクヤマ製; BET法による比表面積: 300 m²/g、平均一次粒子径7 nm)
- (2) イオン交換水 68.8部
- (3) 前記重合体10 10%水溶液 3.85部
- (4) ポリビニルアルコール 8%水溶液 21.3部
(PVA124、(株)クラレ製、鹸化度98.5%、重合度2400)
- (5) ポリオキシエチレンラウリルエーテル 10%水溶液 1.0部
(エマルゲン109P、花王(株)製)
- (6) ジエチレングリコールモノブチルエーテル 0.6部

【0190】〔評価〕

(粘度) 上記塗布液300gを500cc容器に採取し、30℃の高温槽に10分間浸漬した後、B型粘度計(トキメック製)を用いて60rpmの条件で粘度を測定した。

AA: 0.1 Pa・s (100 cp) 以下で、塗布可能で良好な分散状態

BB: 1 Pa・s (1000 cp) 未満で、粘度は高いがかるうじて塗布可能な分散状態

CC: 1 Pa・s (1000 cp) 以上で、塗布不可能な分散状態

【0191】(平均粒径) 光散乱回折式の粒度分布測定装置(LA910、(株)堀場製作所製)を用いて、体積基準中位粒径D50を測定し、この値を平均粒子径として採用した。なお、測定に際しては屈折率1.10を

パラメータとして入力した。

AA: 0.2 μm 以下

BB: 5 μm 未満

CC: 5 μm 以上

【0192】(粗大粒子) 上記粒径測定において、5 μm 以上の粒子が全体に占める割合により評価した。

AA: 2% 以下

BB: 10% 未満

CC: 10% 以上

【0193】(実施例19~24、比較例10~15) 実施例11と同様にして、表6に示す重合体を用いて実施例19~24および比較例10~15の色材受容層塗布液(無機微粒子分散液)を調製し、その結果を表6にまとめた。

【0194】

【表6】

	重合体	粘度	粒径	粗大粒子
実施例18	重合体10	AA	AA	AA
実施例19	重合体11	AA	AA	AA
実施例20	重合体12	AA	AA	AA
実施例21	重合体13	AA	AA	AA
実施例22	重合体14	AA	AA	AA
実施例23	重合体15	AA	AA	AA
実施例24	重合体16	AA	AA	AA
比較例10	ポリアリルアミン	BB	BB	BB
比較例11	ポリビニルアミン	BB	BB	BB
比較例12	重合体17	CC	CC	CC
比較例13	重合体18	CC	CC	CC
比較例14	ポリモノメチルジアリルアン モニウムクロライド	AA	AA	AA
比較例15	なし	CC	CC	CC

【0195】表6から本発明に係る重合体は、無機顔料同士の凝集を抑制し、流動性の良好な分散液を与えることが可能である。一方、未中和および完全中和のポリアミン化合物を用いた場合、粒径が大きく、高粘度の分散液となる。また、重合体を添加しない場合は、無機微粒子と水溶性樹脂による凝集を抑制することができない。表6において、BB以上の評価を有する分散液について *

〔架橋剤溶液Bの組成〕

ホウ酸（架橋剤）	2.5部
イオン交換水	69.5部
ポリアリルアミン（分子量10000）	10%水溶液 2.5部
ポリオキシエチレンラウリルエーテル	2部
塩化アンモニウム	1部

【0197】（実施例26～31、比較例16～18） ※し、同様に評価した。結果を表7に示す。
 実施例25における色材受容層塗布液を、それぞれ実施例18～24の色材受容層塗布液に変更した以外は実施例25と同様にしてインクジェット記録用シートを作製※

【0198】

【表7】

	色材受容層塗布液	光沢度	ヒビ割れ	インク収収速度	印画濃度	耐水性	経時ニジミ	耐光性
実施例25	実施例18	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
実施例26	実施例19	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
実施例27	実施例20	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
実施例28	実施例21	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
実施例29	実施例22	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
実施例30	実施例23	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
実施例31	実施例24	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
比較例16	比較例10	AA	BB	AA	BB	AA	AA	AA
比較例17	比較例11	AA	BB	AA	BB	AA	AA	AA
比較例18	比較例14	AA	AA	AA	AA	AA	BB	BB

【0199】表7から、本発明に係る分散液を使用したインクジェット記録用シートでは、経時ニジミの発生は認められず、さらに印画濃度に優れていた。また、インク吸収速度、記録シート表面のヒビ割れ、耐水性、耐光性いずれについても良好な結果が得られた。これに対し、未中和ポリアミンを添加した粒径の大きい分散液を使用した記録シートは、印画濃度に優れた結果がえられたものは無かった。また、カチオンポリマー添加の良好な分散液を使用した記録シートは、印画濃度に優れたものの、経時ニジミ、耐光性に劣るものであった。

【0200】

【発明の効果】本発明によれば、耐光性及び耐ガス性が良好であるだけでなく、印画後、高温高湿度環境下に長時間保存された場合でも経時ニジミや黄変着色を生じることなく、安定に画像を保持しうるインクジェット記録用シートを提供することができる。また、本発明によればヒビ割れ等の発生がなく、強固で高い表面光沢を有するとともに、良好なインク吸収性を有し、高解像度で高濃度な画像を形成でき、発色性が良好であり画像部の耐水性に優れたインクジェット記録用シートを提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 若田 裕一
静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 山本 瑞木
静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

F ターム(参考) 2C056 EA04 EA13 FC06
2H086 BA15 BA31 BA33 BA34 BA35
BA37 BA41 BA46